



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
PUSA

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: R. PSCHORR.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: F. SACHS.

VIERUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1911)

BAND III.

Protokoll der Sitzung vom	9. Oktober	Seite 2807.
»	»	» 2978.
»	»	» 3181.
»	»	» 3399.
»	»	» 3571.
Nekrolog auf J. W. Brühl	»	3757.
Register	»	3795.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11.

1912.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Oktober 1911, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 13. November 1911, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 14.

	Seite		Seite
Rosenheim, Arthur , Nekrol. auf Carl Friedheim	2787	375. Braun, J. V. , Synthesen in d. fettaromatischen Reihe. II.	2867
Sitzung vom 9. Oktober 1911	2807	376. Kallan, Anton , Über das spezifische Gewicht des ab- soluten Äthylalkohols bei 25°	2881
Mitteilungen:		377. Semmler, F. W. u. Schofs- berger, E. , Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zusammensetzung des ätherischen Öles von <i>Xan- thoxylum aubertii</i> Cordemoy [<i>Evodia aubertii</i> Cordemoy] und <i>Xanthoxylum alatum</i> Roxb.)	2885
368. Stewart, A. W. u. Wright, Robert , Studien über Ab- sorptionsspektren. VI. Ein- fluß des Lösungsmittels und der Verdünnung auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes	2819	378. Steinkopf, Wilhelm und Supan, Alexander , Zur Kenntnis aliphatischer Nitro- körper. XI. Mitteilung. Über α -Nitro-isobuttersäure	2891
369. Petrenko-Kritschenko, P. und Schödtle, Joh. , Über die Einwirkung von Ammo- niak auf die Dehydrobenzoyl- essigsäure	2826	379. Steinkopf, Wilhelm und Malinowski, Wlatscheslaw , Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methyl- alkohol auf negativ sub- stituierte Nitriole	2898
370. Hilpert, Siegfried u. Dieck- mann, Theodor , Zur Kennt- nis der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Phosphor, Arsen, Anti- mon und Wismut	2831	380. Steinkopf, Wilhelm und Sargarian, Johann , Über die Zusammensetzung des Tannins	2904
371. Bülow, Carl u. Göller, Herm. , Über [Arylamin-azo]-aceton- dicarbonsäureester und deren stellungsisiomere Kondensa- tionsprodukte mit Hydra- zinen	2835	381. Stähler, Arthur und Bach- ran, Fritz , Zur Kenntnis des Titans. [Vierte Mitteilung]	2906
372. Diels, Otto und Blumberg, Paul , Über eine Methode zur Darstellung von Cholesterin- äthern	2847	382. Franzen, Hartwig u. Step- puhs, O. , Ein Beitrag zur Kenntnis der alkoholischen Gärung	2915
373. Sachs, Franz u. Mosebach, Gerh. , Zur Kenntnis des Acenaphthens. II.	2852	383. Kym, O. , Beitrag zur Kennt- nis der Benz-Imidazole und	
374. Skita, A. u. Franck, H. H. , Über Alkaloid-Hydrirungen (Reduktionskatalysen. V.) [Vorl. Mitteilung]	2862		

	Seite		Seite
Benz Oxazole und deren Azofarbstoffderivate	2919	387. Fischer, Franz und Wolf, Max, Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung	2956
384. Lebedew, A. v., Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung	2932		
385. Borsche, W., Über Tetrahydro-piperin und Tetrahydro-piperinsäure	2942	388. Meyer, Julius, Zur Kenntnis der Isomerie der drei Alloximsäuren	2966
386. Hofmann, K. A. und Hock, Heinrich, Diazohydrazide aus Diazotetrazol, Beitrag zur Kenntnis der Stickstoffketten	2946	389. Mohr, Ernst, Zum Benzol-Problem	2971

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bachran, F. 2906.	Hofmann, K. A. 2946.	Schöttle, J. 2826.
Blumberg, P. 2847.	Kaïlan, A. 2881.	Schoßberger, F. 2885.
Borsche, W. 2942.	Kym, O. 2919.	Semmler, F. W. 2885.
Braun, J. v. 2867.	Lebedew, A. v. 2932.	Skita, A. 2862.
Bülow, O. 2835.	Malinowski, W. 2898.	Stähler, A. 2906.
Dieckmann, Th. 2831.	Meyer, J. 2966.	Steinkopf, W. 2891, 2898, 2904.
Diels, O. 2847.	Mohr, E. 2971.	Steppuhn, O. 2915.
Fischer, F. 2956.	Mosebach, G. 2852.	Stewart, A. W. 2819.
Franek, H. H. 2862.	Petrenko-Kritschenko, P. 2826.	Supan, A. 2891.
Franzen, H. 2915.	Rosenheim, A. 2787.	Wolf, M. 2956.
Göller, H. 2835.	Sachs, F. 2852.	Wright, R. 2819.
Hilpert, S. 2831.	Sargarian, J. 2904.	
Hock, H. 2946.		

Nächste Sitzung Montag, 13. November 1911, abends 8 Uhr präzise,
übernächste Sitzung. Montag, 27. November 1911, abends 8 Uhr präzise,
im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 15.

	Seite		Seite
Sitzung vom 23. Oktober 1911	2973	399. Leuchs, Hermann u. Ander- son, Rudolph, Über Derivate des Bisapomethyl-brucins. XII. Mitteilung über Strych- nos-Alkaloide	3040
Mitteilungen:		400. Leuchs, Hermann u. Geiger, Walter, Über die Isolierung einer vierten Brucin-sulfo- säure XIII. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide	3049
390. Riber, C. N., Die Addition von Bromwasserstoff an Cin- namyliden-malonsäure, Cin- namyliden-essigsäure und Phenyl-butadien	2974	401. Windaus, A. u. Adamia, J., Über Cholesterylamin. XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins	3051
391. Ipatiew, W., Polymerisation der Äthylen-Kohlenwasser- stoffe bei hohen Tempera- turen und Drucken	2978	402. Weil, Hugo, Über die Ein- wirkung von Natriumamal- gam auf Naphthol-carbon- säuren	3058
392. Ipatiew, W. und Dowgele- witsch, N., Katalytische Re- aktionen bei hohen Tempe- raturen und Drucken. XXII. Zersetzung des Hexans und Hexamethylens; Isomerisa- tion des Hexamethylens	2987	403. Brann, J. v. u. Deutsch, H., Über das primäre 4 Hexen- jodid	3062
393. Scholl, Roland u. Schwin- ger, Emil, Abbau des 1,2- Benz-anthrachinons (>Naph- thanthrachinons*) zur An- thrachinon - 1,2 - dicarbon- säure	2992	404. Bamberger, Eug., Über die Beziehungen zwischen Bis- nitroso-Verbindungen und Aryl-nitroso-hydroxylaminen	3066
394. Maron, D. u. Salzberg, D., Konstitution des durch Ni- trieren erhältlichen Nitro- 2,6-dimethyl-benzimidazols	2999	405. Wedekind, E. u. Paschke, F., Das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Am- moniumsalze in Bromoform u. die kryoskopische Messung einer Zerfallsgeschwindigkeit	3072
395. Kehrman, F. u. Löwy, L., Über 1-Amino-phenazoxo- nium	3006	406. Majima, Rikō und Aeki, Yoshihiko, Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin. III.	3080
396. Kehrman, F. u. Steinberg, J., Über einige Derivate des 1,3-Diamino-phenazthioni- ums	3011	407. Gabriel, S., Über einige Ver- bindungen aus der Propan- reihe. II.	3084
397. Diels, Otto und Fritzsche, Paul, Zur Kenntnis der Azo- dicarbonsäureester	3018	408. Gabriel, S., Notiz über das α -Amino-isobutyrophenon, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	3091
398. Reissert, Arnold u. Heile, Hermann, Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate der Phthalsäure	3027	409. Berthelm, A., Nitro- und Amino-arsanilsäure	3092

	Seite		Seite
410. Friedländer, P. und Kielbasinski, St., Über die Aldehyde des Oxindols, Indoxyls und Oxy-thionaphthens . . .	3098	419. Billmann, Einar, Über Isomerie und Polymorphie. II.	3152
411. Kruyt, H. R., Die Umwandlungen der <i>cis</i> -Zimtsäuren	3108	420. Diels, Otto und Gollmann, Richard, Über Acylierung und Alkylierung des Cyanamids . . .	3158
412. Kirmreuther, Heinrich, Dichloro-disulfamino-platosalze, ein Beitrag zur Stereoisomerie des Platins und zur Umlagerungsfähigkeit der Sulfaminsäure . . .	3115	421. Fischer, Emil und Slyke, Donald D. van, Über einige Verwandlungen der α -Pyrrolcarbonsäure . . .	3166
413. Zelinsky, N., Über Dehydrogenisation durch Katalyse	3121	422. Weil, Hugo, Dürrschnabel, Karl und Landauer, Paul, Über Einwirkung von schwächeren Säuren und von Sulfaten auf Farbstoffe verschiedener Klassen . . .	3172
414. Ullmann, Fritz und Knecht, Ernst, Über Anthrachinon-thioxanthone . . .	3125	423. Obermiller, Jul., Zur Wahrung meiner Rechte. Eine Erwiderung an Hrn. Holleman . . .	3179
415. Werner, A., Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. I.	3132	424. Sabatier, P., Bemerkung zu meinem Vortrag vom 13. Mai 1911 über: »Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse«	3180
416. Traube, Wilhelm, Über die Autoxydation aliphatischer Amino- und Hydroxyl-Verbindungen. II.	3141	Berichtigung	3180
417. Traube, W., Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Isatin und Chinon	3145		
418. Traube, Wilhelm u. Engelhardt, Alfred, Die Alkylierung der technischen Cyanamidsalze			

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Adamla, J. 3051.	Geiger, W. 3049.	Reissert, A. 3027.
Anderson, R. 3040.	Gollmann, R. 3158.	Rilber, C. N. 2974.
Aoki, Y. 3080.	Holle, H. 3027.	Sabatier, P. 3180.
Bamberger, E. 3066.	Ipatiew, W. 2978, 2987.	Salzberg, D. 2999.
Berthelm, A. 3092.	Kehrman, F. 3008, 3011.	Scholl, R. 2992.
Billmann, E. 3152.	Kielbasinski, St. 3098.	Schwinger, E. 2992.
Braun, J. v. 3062.	Kirmreuther, H. 3115.	Slyke, D. D. van 3166.
Deutsch, H. 3062.	Knecht, E. 3125.	Steinberg, J. 3011.
Diels, O. 3018, 3158.	Kruiy, H. R. 3108.	Traube, W. 3141, 3145, 3149.
Dowgiewitsch, N. 2987.	Landauer, P. 3172.	Ullmann, F. 3125.
Dürrschnabel, K. 3172.	Leuchs, H. 3040, 3049.	Wedekind, E. 3072.
Engelhardt, A. 3149.	Löwy, L. 3006.	Weil, H. 3058, 3172.
Fischer, E. 3166.	Majima, R. 3080.	Werner, A. 3132.
Friedländer, P. 3098.	Maron, D. 2999.	Windaus, A. 3051.
Fritzsche, P. 3018.	Obermiller, J. 3179.	Zelinsky, N. 3121.
Gabriel, S. 3084, 3091.	Paschke, F. 3072.	

Nächste Sitzung: Montag, 27. November 1911, abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 11. Dezember 1911, abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 16.

	Seite		Seite
Sitzung vom 13. November 1911	3181	434. Steerner, R. u. Friemel, C.,	
Mitteilungen:		Umsetzungen homologer Pheno-	
425. Borsche, W. u. Wollemaun,		le mit Methyl-cumarsäure-	
J., Über 1,10-Diphenyl-decan		dibromid. (II).	3258
und ein Verfahren zur Dar-		435. Vournasos, A. C., Über Bis-	
stellung ω, ω' -diarylierter		mutide und intermetallische	
Fettkohlenwasserstoffe . . .	3185	Verbindungen	3266
426. Eisenlohr, Fritz, Über die		436. Werner, A., Zur Kenntnis	
Spektrochemie von Neben-		des asymmetrischen Kobalt-	
valenzen	3188	atoms. III.	3272
427. Bonsdorff, W., Über die		437. Werner, A., Zur Kenntnis	
Produkte der trocknen De-		des asymmetrischen Kobalt-	
stillation des pinsauren Cal-		atoms. IV.	3279
ciums	3208	438. Wedekind, E. u. Miller, M.,	
428. Mylo, B., Über die Einwir-		Über einen Kohlenwasser-	
kung von Säurechloriden auf		stoff der Cyclobutan-Reihe .	3285
den Diäthoxy-essigsäure-		439. Vetoček, Emil und Kramz,	
äthylester	3211	Cyrril, Abban der Isorhodoose	3287
429. Tammer, J., Studien in der		440. Hantzsch, A., Bemerkungen	
Gruppe des Cumarons . . .	3215	über valenzisomere Ammo-	
430. Emde, Hermann, Über Pro-		niumsalze	3290
penyl-benzol aus Cinnamyl-		441. Benda, L., Über die <i>p</i> -Ni-	
ammoniumsalzen	3224	tranilin-arsinsäure . . .	3292
431. Houben, J. und Schultze,		442. Berthelm, A. u. Benda, L.,	
Karl M. L., Über Carbitio-		Die Konstitution der »Iso-	
säuren. V. Darstellung neuer		meren Amino-phenyl-arsin-	
Carbitiosäureester und von		säure« und der Michaelis-	
Chlor-carbitiosäure-Äthyl-		schen Nitro-phenyl-arsin-	
ester	3226	säure	3297
432. Houben, J. und Schultze,		443. Benda, L., Über <i>p</i> -Phenyl-	
Karl M. L., Darstellung von		diamin-arsinsäure	3300
Orthotritio-ameisensäure-		444. Benda, L., <i>o</i> -Aminophenyl-	
estern	3235	arsinsäure (<i>o</i> -Arsanilsäure)	3304
433. Schmidt, Julius und Sauer,		445. Einhorn, Alfred, Rothlauf,	
Eberhard, Übergänge von		Lee und Seuffert, Rudolf,	
der Phenanthrenchinon- zur		Zur Kenntnis acylierter Sal-	
Phenanthren-Reihe. [Studien		cylsäuren	3309
in der Phenanthren-Reihe.		446. Fischer, Hans u. Barthole-	
XXXII.]	3241	mäus, E., Zur Hämopyrrol-	
		Frage	3313

	Seite		Seite
447. Iijin, Leo F., Über die Zusammensetzung des Tannins	3313	450. Diels, Otto und Okada, Harukichi, Über die Einwirkung einiger Säurechloride auf Kaliumnitrat und die Bildung von Säureanhydriden	3333
448. Traube, Wilhelm, Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylendiamin-Lösungen	3319	451. Thiele, Johannes, Notiz über die Konstitution der alpha-fischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure	3336
449. Thoms, H., Über die Konstitution des Xanthoxins und seine Beziehungen zum Bergapten	3325		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bartholomäus, E. 3313.	Hantzsch, A. 3290.	Seuffert, R. 3309.
Benda, L. 3293, 3297, 3300, 3304.	Houben, J. 3226, 3235.	Stoermer, R. 3256.
Berthelm, A. 3297.	Iijin, L. F. 3318.	Tambor, J. 3215.
Bonsdorff, W. 3208.	Krausz, C. 3287.	Thiele, J. 3336.
Borsche, W. 3185.	Miller, M. 3285.	Thoms, H. 3325.
Diels, O. 3333.	Mylo, B. 3211.	Traube, W. 3319.
Einhorn, A. 3309.	Okada, H. 3333.	Votoček, E. 3287.
Eisenlohr, E. 3188.	Rothlauf, L. 3309.	Vournasos, A. C. 3266.
Emde, H. 3224.	Sauer, E. 3241.	Wedekind, E. 3285.
Fischer, H. 3313.	Schmidt, J. 3241.	Werner, A. 3272, 3279.
Friemel, C. 3256.	Schultze, K. M. L. 3226, 3235.	Wollemann, J. 3185.

Nächste regelmäßige Sitzung: Montag, 11. Dezember 1911, abends
8 Uhr präzise,

besondere Sitzungen:

Sonnabend, 16. Dezember 1911, abends 7 Uhr präzise,

Sonnabend, 6. Januar 1912, abends 7 Uhr präzise,

übernächste regelmäßige Sitzung: Montag, 15. Januar 1912, abends
8 Uhr präzise,

im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 17.

	Seite		Seite
Pribram, Richard , Nekrolog auf Hans Heinrich Landolt	3387	und Temperaturen. XXIII. Hydrogenisation von Aceton in Gegenwart von Kupfer- oxyd und Zinkstaub	3459
Kraemer, G. , Nekrolog auf Julius Holtz	3395	460. Ipatiew, Wl. u. Balatschin- sky, G. , Katalytische Reak- tionen bei hohen Tempera- turen und Drucken. XXIV. Hydrogenisation der Terpene	3461
Sitzung vom 27. November 1911	3399	461. Richter, M. M. , Über <i>N</i> - Chinhydrone	3466
Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 18. No- vember 1911	3402	462. Richter, M. M. , Über Fluo- rescenz in der <i>p</i> -Benzochi- non-Reihe	3469
Mitteilungen:		463. Fichter, Fr. und Becker, Bernhard , Über die Bildung von Harnstoff durch Erhitzen von Ammonium-carbaminat	3473
452. Ephraim, Fritz und Stein, Rebecca , Über Thiophos- phate und Thiophosphite	3405	464. Fichter, Fr. und Becker, Bernhard , Über die Bildung symmetrisch dialkylierter Harnstoffe durch Erhitzen der entsprechenden Carba- minate	3481
453. Ephraim, Fritz , Über Dia- mido-thio-phosphorsäure	3414	465. Stutz, Karl , Über das Anhy- drisierungsprodukt der Man- delsäure	3485
454. Ephraim, Fritz und Sack- heim, M. , Über Hydrazido- phosphorsäure	3416	466. Nierenstein, M. u. Wheldale, Muriel , Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. I. Über ein anthocyanin-artiges Oxy- dationsprodukt des Quercetins	3487
455. Willstätter, Richard und Waser, Ernst , Über Cyclo- octatetraen	3423	467. Wislicenus, Wilhelm u. Göz, Hermann , Über die Verwand- lung der Nitro- in die Keto- Gruppe	3491
456. Benda, L. und Berthelm, A. , Über Nitro-oxy-aryl- arsinsäuren	3445		
457. Benda, L. , Über Nitro-oxy- phenyl-arsinsäure (AsO_3H_2 : NO_2 :OH=1:3:4)	3449		
458. Ipatiew, Wl. , Über die Ver- drängung der Metalle aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. III.	3452		
459. Ipatiew, Wl. u. Balatschin- sky, G. , Katalytische Reak- tionen bei hohen Drucken			

	Seite		Seite
468. Kappeler, H., Über die Jod- oxyde J_6O_{13} und $J_{10}O_{19}$ und über Jodinitrat	3496	473. Paal, C. u. Kinscher, Max, Synthese 1.1-diarylsubstitu- ierter Arabite	3543
469. Göschke, A. u. Tambor, J., Synthese des Buteins	3502	474. Holleman, A. F., Zweierlei Behandlungsweise des Pro- blems von der Substitution im Benzolkern	3556
470. Kehrman, F. und Knop, Joseph, Über Carboxonium- Verbindungen	3505	475. Nierenstein, M., Zum Che- mismus der Atoxyl(<i>p</i> -Amino- phenyl-arsinsäure)-Wirkung	3563
471. Auwers, K., Über die Spek- trochemie der Enole und Enol-Derivate	3514	476. Bamberger, Eug., Berichtig- ung einer älteren Angabe über Phenyl-methyl-triazol	3564
472. Auwers, K. Über spektro- chemisches Verhalten u. Kon- stitution des Acetessigesters	3525		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Auwers, K. 3514, 3525.	Göze, H. 3491.	Paal, C. 3543.
Balatschinsky, G. 3459, 3461.	Holleman, A. F. 3556.	Pribram, R. 3337.
Bamberger, E. 3564.	Ipatiew, Wl. 3452, 3459, 3461.	Richter, M. M. 3466, 3469.
Becker, B. 3473, 3481.	Kappeler, H. 3496.	Sackheim, M. 3416.
Benda, L. 3445, 3449.	Kehrman, F. 3505.	Stein, R. 3405.
Berthelm, A. 3445.	Kinscher, M. 3543.	Stutz, K. 3485.
Ephraim, F. 3405, 3414, 3416.	Knop, J. 3505.	Tambor, J. 3502.
Fichter, Fr. 3473, 3481.	Kraemer, G. 3395.	Waser, E. 3423.
Göschke, A. 3502.	Nierenstein, M. 3487, 3563.	Wheldale, M. 3487.
		Willstätter, R. 3423.
		Wislicenus, W. 3491.

Das zweite Dezemberheft kommt am **29. Dezember d. J.** zur Aus-
gabe. In Rücksicht auf die Weihnachtsfeiertage muß die **Einsendung**
der **Manuskripte** bei der Redaktion bis **Dienstag, den 12. De-**
zember früh, die **Rücksendung der Korrekturen** an die Druckerei
bis **Dienstag, den 19. Dezember früh** erfolgen.

Das Januarheft erscheint aus postalischen Gründen **Donnerstag,**
25. Januar 1912. Die **Einsendung der Manuskripte** bei der
Redaktion muß bis **Sonabend, den 13. Januar früh**, die Rück-
sendung der **Korrekturen** an die Druckerei bis **Donnerstag,**
18. Januar früh, erfolgen.

R. Pschorr,
Redakteur der »Berichte«.

Besondere Sitzung.

Am **Sonnabend, den 6. Januar 1912**, abends **7 Uhr**
im Hörsaal des Hofmann-Hauses

zusammenfassender Vortrag von Hrn. Geh. Rat Professor Dr.
W. Nernst (Berlin):

„Über die thermodynamische Bestimmung der chemischen Affinität“.

Es wird besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die
Sitzung **bereits um 7 Uhr** beginnt.

Im Anschluß an den Vortrag findet im **Palasthôtel, W.,
Königgrätzerstr. 130/131**, ein **gemeinschaftliches Abend-
essen** (Kuvert 5 Mark) statt.

Anmeldungen für das Abendessen werden **bis zum 4. Januar 1912**
abends von der Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesell-
schaft, Berlin W. 10, Sigismundstraße 4, entgegengenommen.

B. Lepsius,
Generalsekretär.

Nächste regelmäßige Sitzung: Montag, 15. Januar 1912, abends
8 Uhr präzise,

übernächste regelmäßige Sitzung: Montag, 29. Januar 1912, abends
8 Uhr präzise,

im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 18.

	Seite		Seite
Anschütz, Richard , Nekrolog auf Leonard Parker Kinnicutt	3567	Salzen mit Krystall-Wasser- stoffsuperoxyd	3582
Sitzung vom 11. Dezember 1911	3571	481. Riesenfeld, E. H. u. Mau, W., Isomere Percarbonate	3595
Mitteilungen:		482. Möhlau, Richard u. Redlich, Alfred, Über die Konden- sation von Parachinonen mit Indolen und Pyrrolen mit β -ständigem Wasserstoff	3605
477. Blum, L. und Koppel, Max, Über die Bildung von Me- thyl-propyl-keton aus Di- äthyl-essigsäure im tie- rischen Organismus . . .	3576	483. Tammann, G. , Zur Molekular- gewichtsbestimmung krystal- lisierter Stoffe	3618
478. Benda, L. , Über die 4-Amino- 3-oxy-phenyl-1-arsinsäuren. deren Reduktionsprodukte	3578	484. Gabriel, S. u. Colman, J. , Zur Kenntnis der Amino- sulfone und verwandter Ver- bindungen	3628
479. Hilditch, Thomas Percy , Intramolekulare Umlagerun- gen aliphatischer Sulfoxyde	3583	485. Fichter, Fr. und Beck, Theodor, Die elektrolytische Reduktion nitrierter Rhodan- benzole	3636
480. Riesenfeld, E. H. u. Mau, W., Die Unterscheidung von echten Peroxysalzen und			

	Seite		Seite
486. Petrenko-Kritschenko, P. und Schöttle, Joh., Über die Einwirkung von Methylamin und Anilin auf Dehydrobenzoylessigsäure. (Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridon-Derivate)	3648	492. Willstätter, Richard und Asahina, Yasuhiko, Zur Hämopyrrol-Frage	3707
487. Kunckell, Franz, Über das o-Oxy-acetophenon, o-Oxy-5-chlor-acetophenon und einige Chlor-chalkone und Chlor-flavone	3654	493. Bülow, Carl, Über die Konstitution der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners	3710
488. Semmler, F. W. u. Mayer, Erwin W., Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Zur Konstitutionsaufklärung der aktiven Caryophyllene; Abbau der aktiven Caryophyllene zu monocyclischen Derivaten)	3657	494. Lippmann, Edmund O. von, Über ein Vorkommen von Chitin	3716
489. Auwers, K., Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen	3679	495. Thoms, H. u. Thümen, F., Über das Fagaramid, einen neuen stickstoffhaltigen Stoff aus der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides Lam.	3717
490. Auwers, K., Über eine einfache Bildungsweise von Oxy-hydrindonen	3692	496. Ullmann, Fritz und Sané, Shrirang M., Untersuchungen über Dinitro-phenole	3730
491. Braun, J. v. u. Deutsch, H., Über neue Halogen-Verbindungen der normalen Butan-Reihe	3699	497. Ehrlich, Felix, Über die Bildung von Fumarsäure durch Schimmelpilze	3737
		498. Bamberger, Eug., Üb. Caze-neuves Diphenyl-carbodi-azon und das Diphenyl-carbazon	3743
		499. Autenrieth, W., Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf alkalische Lösungen der Phenole	3754
		500. Grandmougin, Eug., Über Salicylsäureazo-Farbstoffe	3756
		Berichtigungen	3756

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Anschütz, R. 3567.	Fichter, Fr. 3636.	Redlich, A. 3605.
Asahina, Y. 3707.	Gabriel, S. 3628.	Riesenfeld, E. H. 3589, 3595.
Autenrieth, W. 3754.	Grandmougin, E. 3756.	Sané, M. S. 3730.
Auwers, K. 3679, 3692.	Hilditch, Th. P. 3583.	Schöttle, Joh. 3648.
Bamberger, E. 3743.	Koppel, M. 3576.	Semmler, F. W. 3657.
Beck, Th. 3638.	Kunckell, F. 3654.	Tammann, G. 3618.
Benda, L. 3578.	Lippmann, E. O. v. 3716.	Thoms, H. 3717.
Blum, L. 3576.	Mau, W. 3589, 3595.	Thümen, F. 3717.
Braun, J. v. 3699.	Mayer, E. W. 3657.	Ullmann, F. 3730.
Bülow, C. 3710.	Möhlau, R. 3605.	Willstätter, R. 3707.
Colman, J. 3628.	Petrenko-Kritschenko, P. 3648.	
Deutsch, H. 3699.		
Ehrlich, F. 3737.		



Friedrich

Carl August Wenzelbach, Riffarth & Co Berlin

CARL FRIEDHEIM.

Am 5. August 1909 verschied unerwartet an einer Lungenembolie Dr. Carl Friedheim, Professor der anorganischen Chemie an der Universität Bern, in Bönigen am Brienzer See, wohin er sich zu einem kurzen Erholungsaufenthalt begeben hatte. Vorzeitig fand hier ein dem idealen Dienste der Wissenschaft gewidmetes Leben einen tragischen Abschluß; denn im Kampfe um sein Recht, einem Kampfe, der unter den gegebenen Verhältnissen fruchtlos verlaufen mußte, tief verletzt durch Angriffe auf seine Lehrtätigkeit, die er stets am meisten geliebt, hatte Friedheim seine Kräfte noch in der Höhe seines Lebens stehend aufgerieben. Mit ihm ist wohl einer der letzten Vertreter einer streng konservativen Richtung in der anorganischen und analytischen Chemie dahingegangen, da er sich auf dieses Gebiet ganz ausschließlich beschränkte, in einer Zeit, in der die Erfolge benachbarter Gebiete, speziell der physikalischen Chemie, die meisten veranlaßten, diese scharfe Begrenzung aufzugeben.

Friedheim ist geboren zu Berlin am 18. Juni 1858 als ältester Sohn eines Kaufmanns. Im Elternhause, in dem stets die Atmosphäre frischen geistigen Lebens herrschte, verbrachte er mit drei Schwestern und zwei Brüdern eine glückliche Kindheit. Den ersten Unterricht erhielt er im Hause, da die Eltern zeitweise auf dem Lande wohnten; dann besuchte er einige Jahre das Gymnasium in Küstrin, von 1870 an das »Berlinische Gymnasium zum Grauen Kloster« und schließlich, nachdem er dort das Einjährigen-Zeugnis erhalten hatte, die Gewerbeschule in Halberstadt. Auf dieser bestand er im Herbst 1877 das Abiturientenexamen.

Unmittelbar darauf wurde er als Studierender der Gewerbe-Akademie zu Berlin, der einen Mutteranstalt der späteren Technischen Hochschule zu Charlottenburg, immatrikuliert; er widmete sich während der folgenden vier Jahre dort und an der Bergakademie dem Studium der Chemie. Ohne von vornherein eine besonders ausgeprägte Vorliebe für irgend ein Spezialfach zu besitzen, interessierte er sich schon von seiner Kinderzeit an für alles Technische, zeigte

eine große manuelle Geschicklichkeit und eine lebhafte Neigung, naturwissenschaftliche und technische Sammlungen anzulegen und zu ordnen. Dieses Organisationstalent hat sich in späteren Zeiten immer mehr bei ihm ausgebildet und wurde einer der charakteristischsten Teile seiner Begabung.

In seinen Studien wurde er stark beeinflusst von Rudolf Finkener, diesem glänzenden Analytiker, der an der Berliner Bergakademie damals eine segensreiche, aber nach außen wenig hervortretende Tätigkeit entfaltete, und besonders von Karl Rammelsberg, der die Ordinarate für anorganische Chemie an der Universität und Gewerbe-Akademie auf sich vereinte. Diese beiden Gelehrten alten Stils, beide Meister objektiver exakter Naturforschung, beide in ihrem Interessenkreise streng begrenzt auf die anorganische Chemie, Mineralchemie und analytische Chemie, blieben die Vorbilder für Friedheims gesamte wissenschaftliche Tätigkeit.

Ende des Jahres 1881 bestand Friedheim mit einer auf Veranlassung von Rammelsberg verfaßten Dissertation »Über die Konstitution der Metawolframsäure und ihrer Salze« in Freiburg i. B. »multa cum laude« das philosophische Doktorexamen, nachdem er schon vorher von seinem Lehrer als Unterrichtsassistent angestellt worden war. Diese Assistentenstellung hatte ihm die Fortführung seiner Studien während der letzten Jahre wesentlich erleichtert, da er genötigt gewesen war, um seinen Eltern nicht allzusehr zur Last zu fallen, sich die Mittel für das Studium, soweit sie ihm nicht das ihm seit Ostern 1878 gewährte v. Seydlitzsche Stipendium zur Verfügung stellte, durch Erteilung von Privatstunden zu verschaffen. Der Ernst und die Gewissenhaftigkeit, mit denen er sich diesen Pflichten widmete, hatten ihn trotzdem nicht gehindert, der Lebensfreudigkeit seines Temperaments entsprechend, seine Studentenjahre in vollen Zügen zu genießen. Als Mitglied des bekannten, heute noch an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg in hoher Blüte stehenden Vereins »Hütte« empfing er und gab er reiche wissenschaftliche und gesellschaftliche Anregungen, und zeit seines Lebens hat er die Erinnerung an diesen Kreis, in dem er viele wertvolle Freunde gewonnen hat, besonders gepflegt.

Als im Jahre 1883 der bereits siebzigjährige Rammelsberg die Leitung des neu eröffneten Berliner »Zweiten Chemischen Universitätslaboratoriums« übernahm, nachdem er schon seit 1874 die seit dem Tode Heinrich Roses (27. Februar 1864) unbesetzte Professur für anorganische Chemie an der Universität bekleidet hatte, nahm er Friedheim als ältesten Unterrichtsassistenten in den neuen Wirkungskreis mit. Hier lernte ich ihn, als ich 1885 als Anfänger in das Laboratorium eintrat, kennen.

Der 27-jährige Assistent war damals der tatsächliche Leiter dieses Instituts, das er allerdings ganz im Sinne seines Meisters führte. Rammelsberg war niemals eine stark nach außen wirkende Persönlichkeit gewesen; ein echter Forscher, in sich zurückgezogen, objektiv und streng kritisch gegenüber seinen Beobachtungen, war er durch die Sachlichkeit seiner Methodik vorbildlich für seinen Schülerkreis, nicht aber blendend durch den Glanz anregender Gedanken. Meist arbeitete er allein für sich ohne experimentelle Unterstützung von Schülern und Assistenten, und selbst in den letzten Jahren seiner Tätigkeit, als seine Hand schon recht unsicher war, führte er jede analytische Operation noch selbst aus. In seinem neuen Institut trat er als alter Mann den Praktikanten selten näher und überließ die gesamte Leitung des Unterrichts seinem temperamentvollen Assistenten, der, unterstützt von zwei jüngeren Kollegen, sich dieser Pflicht mit direkt vorbildlichem Eifer annahm.

Das Laboratorium war ausschließlich der anorganischen Chemie und speziell der analytischen Chemie gewidmet und für damalige Ansprüche mustergültig eingerichtet. Es enthielt nur einige 30 Arbeitsplätze, in denen für die Praktikanten die für analytische Arbeiten notwendige Apparatur vollständig zur Verfügung stand, so daß keiner der Studierenden irgend eine besondere Anschaffung zu machen hatte, ein sonst in den damaligen Laboratorien nicht üblicher Brauch. Die für spezielle analytische Arbeiten notwendigen Apparate standen fertig vorbereitet da, in Anordnungen, die meistens den erprobten Vorschriften Finkeners entsprachen. Diese ganze Organisation war das Werk Friedheims, der auch die geschäftliche Führung des Instituts zu erledigen hatte.

Bei der geringen Zahl der im Laboratorium arbeitenden Praktikanten war die Überwachung der Arbeiten durch die drei Unterrichtsassistenten eine sehr rege. Friedheim kontrollierte den Gesamtunterricht und beaufsichtigte speziell einige der vorgeschrittensten Analytiker und die Doktoranden. Er hatte, unterstützt durch ein ausgezeichnetes Gedächtnis, vorzügliche Kenntnisse in der analytischen und anorganischen Chemie und beherrschte die Literatur dieses Gebietes in erstaunlicher Weise. Seine manuelle Geschicklichkeit, die in der Finkenerschen Schule sich noch vervollkommen hatte, und eine für analytische Arbeiten sehr nützliche Pedanterie bewirkten, daß er die »Kunst des Analysierens« in einer Art ausübte, daß es ein ästhetischer Genuß war, ihn bei der Arbeit zu beobachten. Da er außerordentlich redegewandt war und es verstand, seine Kenntnisse klar und wohl disponiert seinen Schülern zu übermitteln, so war sein Unterricht für die chemischen Anfänger sehr anregend und frucht-

bringend. Es wurde damals unter der steten Aufsicht dieses selten pflichttreuen und stets hilfsbereiten Assistenten im »Zweiten Chemischen Universitätslaboratorium« selbst von den Anfängern mit außerordentlichem Fleiß gearbeitet; nur wenige Praktikanten entzogen sich diesem günstigen Einflusse.

Friedheim nahm starken persönlichen Anteil an der Weiterentwicklung der ihm anvertrauten Schüler. Durch private Kolloquien, die er für die Praktikanten des Laboratoriums abhielt, suchte er ihnen weitere Anregung zu geben. So gut ihm das bei den jüngeren Studierenden gelang, so versagte doch oft die Wirkung bei den älteren Praktikanten, die sich dem Ende ihrer Studien näherten; denn dem Kenntnisreichtum und der Systematisierungsgabe Friedheims entsprach in wissenschaftlichen Dingen nicht die Selbständigkeit seiner Ideen und seiner Phantasie. Gewohnt, hilfreich Rat zu erteilen, den er aus wahrhaft lauterem und gutem Herzen stets gerne gab, stieß er bei älteren selbständigen Studierenden, die einer individuellen Entwicklung bedurften, oft auf Widerstände, die häufig zu Differenzen führten. Er hatte ein starkes, energisches Temperament und große Gerechtigkeitsliebe; aber er besaß nicht die Gabe, andere Individualitäten objektiv zu beurteilen. In dem Bewußtsein, seinen Rat und seine Hilfe ohne Nebenabsichten nach bestem Wissen zu gewähren, fühlte er sich oft gekränkt, wenn man ihm nicht blindlings folgte, und so kam es, daß sehr viele der Schüler und Mitarbeiter dieses von Herzen sehr guten Mannes in Unfrieden von ihm schieden, wenn ihre Entwicklung so weit gediehen war, daß sie ihre eigenen Wege gehen mußten. Friedheim litt unter diesen oft sich wiederholenden Vorgängen, die ihn tief verletzten und die er nicht so leicht vergaß, deren wahren Grund er aber nie erkannte, und die er als Beweis für die den meisten Schülern innewohnende »Undankbarkeit« betrachtete.

Er vereinigte in sich mit einem sehr geraden, aufrichtigen Charakter, der sich häufig in unbekümmert offenen Äußerungen kundgab und nie gestattete, daß der aufrechte Mann dem Strebertum irgend ein Zugeständnis machte, ein ungewöhnlich elastisches, sanguinisches und frisches Temperament und eine große Arbeitsenergie. An rastlose und gewissenhafte Arbeit von Jugend an gewöhnt, war er schon morgens um 6 Uhr am Schreibtisch, um seine literarischen und später seine amtlichen Arbeiten zu erledigen. Das hinderte ihn nicht, sich dann der Laboratoriumstätigkeit mit voller Kraft hinzugeben und nach getaner Arbeit auch geselligen Freuden zugänglich zu sein. Er suchte nach Möglichkeit die Studierenden des Laboratoriums auch durch persönlichen Verkehr außerhalb der Arbeitszeit einander und sich selbst näher zu bringen, von der richtigen Ansicht ausgehend, daß

bei der Intimität des Zusammenarbeitens. wie es in kleineren Instituten die Art des Unterrichts mit sich bringt, die Förderung der persönlichen Beziehungen auch der wissenschaftlichen Ausbildung zugute käme. Bei den kurzen »Frühschoppen«, die regelmäßig am Sonnabend Mittag die Wochenarbeit schlossen, wie bei den größeren Laboratoriumsfesten — Kneipen im Winter und Ausflügen im Sommer — bildete er sowohl bei den Vorbereitungen, wie bei der Ausführung den Mittelpunkt aller Veranstaltungen. Die reiche Erfahrung, die er sich während seiner Studienjahre in studentischen Bräuchen erworben hatte, die Frische und Fröhlichkeit seines Wesens und die Gewandtheit seiner gesellschaftlichen Formen prädestinierten ihn dazu. Er war eine durchaus gesellige Natur, lebhaft und angeregt in der Unterhaltung und ebenso interessiert für Geschichte wie für Technik, für Politik wie für Literatur. In letzterer liebte er neben den Klassikern vor allem, einer ihm innewohnenden, stark humoristischen Ader entsprechend, unsere großen Humoristen Reuter und Rabe, deren Werke er immer wieder las, trotzdem er sie fast auswendig kannte. Der neueren Literatur stand er, in ästhetischen und wissenschaftlichen Fragen — nicht in politischen — ausgesprochen konservativ veranlagt, ganz fremd gegenüber. Seine Kenntnisse wußte er in der Unterhaltung mit einer ganz ungewöhnlichen Schlagfertigkeit zu verwerten, und hiermit paarte sich bei ihm ein ausgesprochen norddeutscher, speziell berlinischer, etwas sarkastischer, aber nie persönlich verletzendender Humor. Sein ganzes Wesen, sowohl in seinen vielen guten Eigenschaften wie in seinen Schwächen, vor allem die geringe Anpassungsfähigkeit an andere Individualitäten und Milieus, kann wohl am besten als Inkarnation eines guten Berlinertums aufgefaßt werden.

Im Jahre 1888 habilitierte sich Friedheim an der Universität. Es waren erst einige Schwierigkeiten zu überwinden, da er als Abiturient einer Gewerbeschule den Bedingungen, die das Abiturium eines Gymnasiums oder Realgymnasiums verlangten, nicht entsprach; doch wurde angesichts einer größeren Anzahl wissenschaftlicher Publikationen und vor allem auf Grund seiner langjährigen erfolgreichen Lehrtätigkeit von der strengen Erfüllung dieser Forderung Abstand genommen. In demselben Jahre wurde er als dauernder Sachverständiger an das Kaiserliche Patentamt berufen. Den mit dieser Tätigkeit verbundenen Pflichten gab er sich mit großem Eifer und Erfolg hin, so daß er im Jahre 1891 zum Mitgliede des Patentamtes — im Nebenamt — ernannt wurde, ein Amt, das er fünf Jahre lang bekleidet hat.

Als Dozent entfaltete Friedheim eine sehr rege Tätigkeit: er las hauptsächlich über analytische Chemie und spezielle Kapitel der an-

organischen Chemie mit der ihm eigenen glänzenden Beherrschung des konkreten Materials und der großen oratorischen Klarheit. Als Rammelsberg durch Erkrankung während eines Semesters an der Abhaltung seiner Vorlesung über spezielle anorganische Chemie verhindert war, wurde Friedheim offiziell mit seiner Vertretung betraut. Im Laboratorium ging die Leitung immer mehr in Friedheims Hände über; sämtliche Doktoranden des Instituts — meist zwischen sechs und zehn — arbeiteten unter seiner Leitung von ihm gestellte Themata aus.

Im Jahre 1889 hatte er sich mit Frl. Anna Michaelis vermählt. Die kinderreiche Ehe blieb ihm eine Quelle ungetrübten Glückes. Gemeinsam mit seiner geistig beweglichen, lebhaften Gattin schuf er sich einen Hausstand, der die alleinige Stätte seiner Erholung bildete. Ein vorzüglicher Gatte, war er der väterliche Freund und Berater seiner Kinder, in deren Entwicklung er ganz aufging, und die wahre, fast kindlich reine Herzensgüte, die er als Sohn seinen Eltern gegenüber während seines ganzen Lebens bewährt hat, charakterisierte auch sein Leben in seinem eigenen Heim.

Rammelsberg trat im Jahre 1891 seines Gesundheitszustandes halber von der Leitung des »Zweiten Chemischen Universitätsinstituts« zurück, und Landolt, dessen Interessen in erster Linie der physikalischen Chemie zugewandt waren, übernahm seine Nachfolgerschaft. Da machte Friedheim mir, der ich seit einem Jahre eine Unterrichtsassistenten-Stellung an dem Institut bekleidete und der ich ihm als einer seiner Doktoranden schon länger persönlich näher getreten war, den Vorschlag, mit ihm gemeinsam ein privates, rein wissenschaftliches Unterrichtslaboratorium für anorganische Chemie zu gründen. Er war der Meinung, daß, da unter der neuen Leitung das Universitätsinstitut hauptsächlich der physikalischen Chemie gewidmet werden würde, für anorganische Arbeiten ein Mangel an Gelegenheit sich einstellen würde, und daß daher ein privates Laboratorium wissenschaftlich Erfolg haben könne. Er als Universitätsdozent konnte die Übungen als Vorlesung anzeigen, und die Studierenden konnten sie rite an der Universität belegen. An Vorbildern für dieses Unternehmen an anderen Universitäten fehlte es nicht. Als ich seinem Vorschlage zugestimmt hatte, widmete er sich mit wahrem Feuereifer der Organisation und Einrichtung unseres Laboratoriums, das dann auch bald im Herbst 1891 eröffnet werden konnte.

Das Institut war zunächst für 22 Studierende eingerichtet und hauptsächlich für analytische und anorganische Arbeiten bestimmt. Friedheim setzte eine Ehre darein, es vom ersten Augenblick an bis in die kleinste Kleinigkeit vollständig und möglichst praktisch für diese Zwecke ausgerüstet hinzustellen, und er überwachte daher jede

Einzelheit auf das genaueste und war glücklich über jede neue konstruktive Idee, die er bei der Einrichtung verwenden konnte. Das von ihm Geschaffene hat sich in nunmehr zwanzigjährigem Betriebe glänzend bewährt; auf der damals geschaffenen Grundlage konnte, ohne daß dieselbe irgendwie geändert zu werden brauchte, das Institut um das Doppelte ausgedehnt werden.

In den folgenden sechs Jahren konnte ich in unausgesetztem Zusammenarbeiten mit Friedheim seine Energie und Frische bewundern. Er widmete sich mit unermüdlichem Eifer sowohl während der Semester wie alljährlich während zweier je einmonatlicher Ferienkurse dem Unterricht der wachsenden Zahl der Studierenden und erledigte daneben seine vielen amtlichen und mannigfachen literarischen Arbeiten. Der Unterricht wurde zunächst in der analytischen Chemie ganz ausschließlich in der Art der Finkener-Rammelsbergschen Schule gegeben. Friedheim war mit seiner strengen, fast pedantischen Exaktheit und mit seiner großen manuellen Geschicklichkeit ein glänzender Lehrer dieser Richtung, und ich werde mir mit größter Dankbarkeit stets bewußt bleiben, was ich diesem Vorbilde verdanke.

Dem Eindringen der physikalischen Chemie in die anorganische und analytische Chemie stand Friedheim damals mit offener Abneigung gegenüber, die auch später leider zum Schaden für seine eigenen wissenschaftlichen Arbeiten bei ihm keine Vertrautheit mit der neuen Methodik aufkommen ließ. Die einzigen ernsthaften Differenzen während unseres sonst persönlich außerordentlich einträchtigen Zusammenarbeitens entstanden demgemäß aus meiner Forderung, allmählich die physikalisch-chemische Richtung im Unterricht stärker zu betonen.

Zum Teil aus diesem Grunde, zum größeren Teile aber deswegen, weil er für sich möglichst einen ausgedehnteren Wirkungskreis für wünschenswert und bei seiner anwachsenden Familie eine einträglichere Stellung für notwendig hielt, entschloß sich Friedheim, nachdem er im November 1896 zum »Professor« ernannt war, im Frühjahr 1897 aus unserem gemeinsamen Unternehmen auszutreten. Er fand auf kurze Zeit eine Arbeitsstätte für sich im chemischen Laboratorium des Berliner Mineralogischen Universitätsinstituts, trat aber bald eine vom Kaiserlichen Patentamt unterstützte mehrwöchentliche Reise nach Paris an, um in Moissaus Laboratorium die Arbeiten im Lichtbogenofen praktisch kennen zu lernen. Von dort zurückgekehrt, erhielt er einen Ruf als »ordentlicher Professor der anorganischen, analytischen und technischen Chemie« an die Universität Bern, eine Berufung, die nach dem an den schweizerischen Kantonaluniversitäten bestehenden Brauche zunächst für eine Amtsdauer von

6 Jahren galt und im Jahre 1903 um weitere 6 Jahre verlängert wurde. Zum Oktober 1897 siedelte er daraufhin mit seiner Familie nach Bern über.

Er fand dort das anorganische Laboratorium, das in einem schönen Gebäude räumlich ausgezeichnet untergebracht war, in Bezug auf Einrichtung und Apparatur ziemlich verwahrlost vor. Er ging also sofort an die Neueinrichtung des Betriebes, und seinem großen Organisationstalent gelang es in kurzer Zeit, trotz recht geringer, ihm zur Verfügung gestellter Mittel, alles in gewohnter mustergültiger Weise für analytische Arbeiten herzurichten. Der Besuch des Institutes, der vorher äußerst gering gewesen war, wuchs daraufhin sehr schnell, und es arbeiteten in der besten Zeit neben 70—80 Chemikern, von denen oft 20 Doktoranden waren, 60—70 Mediziner und Lehrer, die Chemie in kleineren Kursen als Nebenfach betrieben, im Laboratorium. Friedheim widmete sich in den ersten Jahren persönlich sehr stark dem Laboratoriumsunterricht; später als die Frequenz immer stärker wurde und auch die Tätigkeit der Assistenten vollständig organisiert war, als amtliche und literarische Arbeiten, vor allem die Neuherausgabe von Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, ihn immer stärker in Anspruch nahmen, zog er sich vom persönlichen Unterricht der Anfänger mehr zurück und widmete sich hauptsächlich den Doktoranden. Die Gesamtleitung des Unterrichts behielt er fest in Händen, und jeden Morgen erschien er bereits pünktlich um 8 Uhr im Institut, um sich von den Assistenten über die Angelegenheiten des Laboratoriums berichten zu lassen.

Die geschäftliche Verwaltung führte er stets persönlich, trotzdem dieselbe eine große Arbeitskraft verlangte. Über jede kleine Anschaffung mußte er mit einer den Laboratoriumsbetrieb überwachenden »Hochschulverwaltung« umständlich korrespondieren, und wiederholt wurde, wie aus dem von Friedheim sorgfältig gesammelten Aktenmaterial sich ergibt, die Einstellung notwendiger Apparaturen verweigert. So war es ihm nicht möglich, die Anschaffung einer sechsten analytischen Wage für sein großes Laboratorium durchzusetzen.

Neben der Tätigkeit im Laboratorium hatte er Vorlesungen zu halten: über anorganische Experimentalchemie (im Winter), spezielle anorganische Chemie (im Sommer), sowie über analytische und technische Chemie. Alle diese Vorlesungen erfreuten sich bald bei den wiederholt charakterisierten Vorzügen der Lehrmethode Friedheims sehr starken Zulaufs. Er hatte sich zum größten Teil aus eigenen Mitteln für seine Hauptvorlesungen eine schöne, wohl geordnete Demonstrationssammlung zusammengebracht, da er auch hierfür in seinem Institute, als er es übernahm, nichts vorgefunden hatte.

In seinem neuen Wirkungskreise setzte so seine Tätigkeit sehr verheißungsvoll ein, und seine Erfolge als Universitätslehrer steigerten sich andauernd. Er wurde das Mitglied verschiedener Prüfungskommissionen, verwaltete im Jahre 1904/05 das Dekanat der philosophischen Fakultät der Universität und war im Jahre 1903 der Vertreter des Schweizerischen Bundesrates bei dem 5. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin. Daneben wurde er vielfach als Gutachter in technischen Fragen herangezogen; er wirkte besonders mit großem Erfolge als eidgenössischer Experte in einer Kommission, die über die Einführung der Fabrikation unschädlicher, phosphorfreier Zündhölzer zu entscheiden hatte, eine Industrie, die für einige Teile des Landes von großer Bedeutung ist.

Ende des Jahres 1906 feierte er, von einer großen Zahl von Schülern und Freunden umgeben, das fünfundzwanzigjährige Doktorubiläum. Eine künstlerisch ausgestattete Adresse, die von vielen früheren Schülern unterzeichnet war, zeugte von der dankbaren Anerkennung, die diese ihrem Lehrer bewahrt hatten. Dieses Fest bildet gewissermaßen den Höhepunkt von Friedheims erfolgreicher Tätigkeit als Universitätslehrer. Kurz darauf warf ein plötzlich auftretendes nervöses Herzleiden den sonst stets kerngesunden Mann aufs Krankenlager und zwang ihn zum ersten Mal in seinem Leben, seine Arbeit auf längere Zeit zu unterbrechen. Er hatte seine große Arbeitskraft zu sehr überlastet; zu seiner Lehrtätigkeit und neben seinen amtlichen Funktionen hatte er die Organisation der Neuausgabe des »Gmelin-Kraut« in sehr kurzer Zeit geregelt, und vielerlei persönliche Reibungen hatten seine Nerven allzustark beansprucht. Als er, nach Aussage der Ärzte vollständig wiederhergestellt, seine Arbeit wieder aufnahm, war er immerhin gegen früher verändert: der lebhafteste Mann war, wenn ihn auch noch immer eine seltene Energie und Elastizität erfüllte, doch wesentlich ruhiger geworden, und er mußte sich mancherlei Schonung auferlegen, die er vorher nicht gekannt hatte. Trotzdem fanden ihn die schweren Kämpfe, die ihm das letzte Jahr seines Lebens verbitterten, als ganzen Mann auf seinem Posten.

Es ist schon oft in Wort und Schrift hervorgehoben worden, welche Schwierigkeiten den nach Schweizer Hochschulen berufenen deutschen Gelehrten das Einleben in die neuen Verhältnisse bereitet. Dies ist begründet in den Charaktereigenschaften der deutschen Schweizer, die, sehr zurückhaltend und verschlossen, dem Fremdling gegenüber zunächst direkt mißtrauisch, zuerst nur die rauhere Außenseite ihres tüchtigen, energischen, auf das zweckmäßige Reale gerichteten Wesens hervorkehren und den auch ihnen vielfach inne-

wohnenden Idealismus, der vor allem in ihrem glühenden Patriotismus sich so oft bewährt hat, spröde im Verkehr verbergen. Auch die äußeren Lebensbedingungen, das unabhängige Selbstbewußtsein und der Stolz auf die individuelle Freiheit in allen Bevölkerungsschichten, der nicht durch konzilianthes Entgegenkommen gemildert wird, ist dem aus dem Reiche Zugewanderten erst ungewohnt. Selbst ein Mann von der herzerobernden, sonnigen Gemütsart eines Viktor Meyer hatte anfangs schwer mit diesen Verhältnissen zu kämpfen; auch er konnte erst allmählich die drei Stadien absolvieren, die nach Aussage eines Schweizer Gelehrten »jeder in der Schweiz niedergelassene Deutsche durchmachen muß. Auf 1. Begeisterung folgt 2. Ernüchterung und 3. Gleichgewicht«, in welchem letzteren Stadium »man zur Erkenntnis kommt, daß nicht alles, was anders ist als bei uns, darum auch schlechter ist«¹⁾).

Friedheims in sich geschlossener Charakter, der ihm nie gestattet hatte, fremde Individualitäten objektiv zu beurteilen und milde zu verstehen, befähigte ihn leider nicht, dieses dritte Stadium zu erreichen. Im Anfange war er in seiner neuen Stellung sehr beglückt: der große Wirkungskreis, in dem er deutlich den wachsenden Erfolg seiner Arbeit beobachten konnte, das behagliche Heim, das er sich in der ruhigen, herrlich gelegenen Stadt geschaffen hatte, erfüllte ihn mit großer Befriedigung. Bald stellten sich aber persönliche Schwierigkeiten mit einigen Kollegen und Universitätsbeamten ein, da seine Auffassung seiner Stellung und seines Amtes von der mancher anderen wesentlich abwich. Er betrachtete seine Widersacher mit offenem Mißtrauen und wurde auch von ihnen mißtrauisch und daher meist falsch beurteilt. Gewohnt, seine Meinung offen und unverhohlen zu sagen, sprach er oft unbekümmert und unvorsichtig ein Urteil aus, das, dem Beurteilten hinterbracht, das Mißtrauen wiederholt in offene Feindschaft verwandelte. Das spezifisch ausgeprägte Norddeutsche in seinem Wesen ließ keine Anpassung an die Schweizer Zustände zu.

So verschlechterte sich sein persönliches Verhältnis an der Universität trotz seiner ausgesprochenen Lehrerfolge; er hatte einige wenige zuverlässige und gute Freunde unter den Kollegen und eine Reihe offener, ausgesprochener Gegner, bei denen er für die Vorzüge seines Charakters und für seine wissenschaftlichen Leistungen wenig Verständnis fand. So kam es, daß seine Stellung durch Vorgänge untergraben wurde, die wohl in der Geschichte deutscher Hochschulen kaum Analogien finden dürften.

Friedheim war seit seinem Amtsantritt in Bern Mitglied der Prüfungskommission für Pharmazeuten, und diese hatten nach dem staat-

¹⁾ Richard Meyer: Nekrolog auf Viktor Meyer, B. 41, 4528 [1908].

lichen Studienplan ihre analytisch-chemischen Übungen in seinem Institute zu erledigen. Bei einer Staatsprüfung am Ende des Jahres 1908 bestanden nun — zum ersten Male, seitdem Friedheim examinierte — von vier Kandidaten drei infolge schlechter Noten in der analytischen Chemie das Examen nicht. Dieses Ereignis gab einem Kollegen Friedheims, dem Direktor des Pharmazeutischen Universitätsinstituts und damaligen Rektor der Universität, Veranlassung, bei der Direktion des Unterrichtswesens des Kantons Bern zu beantragen, die chemische Ausbildung der Pharmazeuten Friedheim zu entziehen und dem Institute des Antragstellers zu überweisen, mit der Begründung, daß Friedheim sein Amt nicht mit der erforderlichen Gewissenhaftigkeit verwalte, so daß die seiner Aufsicht unterstellten Pharmazeuten nicht die notwendigen praktischen Kenntnisse in seinem Laboratorium erwerben könnten. Eigenartigerweise willfahrte die Unterrichtsdirektion sofort diesem Antrage, indem sie in einem kurzen Schreiben, durch das Friedheim zum ersten Male von den gegen ihn gerichteten Angriffen überhaupt Kenntnis erhielt, ihm »infolge besonderer Vorkommnisse« die Ausbildung der Pharmazeuten entzog. Friedheim war weder vorher in dieser Angelegenheit gehört worden, noch war irgend eine objektive Untersuchung des Falles eingeleitet worden. Er protestierte sofort auf das energischste gegen eine derartige Behandlung, verlangte Vorlegung des Aktenmaterials und unparteiische Untersuchung der Beschwerde. Als ihm seine Forderungen direkt verweigert wurden, machte er sofort der Unterrichtsdirektion davon Mitteilung, daß er sein Ordinariat an der Universität mit Ablauf seiner Amtsperiode am 30. September 1909 niederlegen werde, und setzte nun mit seiner unermüdlichen Energie alle seine Kräfte dafür ein, eine objektive Prüfung der gegen seine Amtsführung erhobenen Beschwerden, die ihn auf das tiefste kränken mußten, bei den beteiligten Behörden durchzusetzen.

Dieser Kampf hat seinerzeit in weitesten Kreisen Aufsehen erregt, und man sah mit Befremden, daß die Unterrichtsverwaltung des Kantons Bern der selbstverständlichen Forderung nach einer gerechten öffentlichen Untersuchung des Falles nicht nachkam, daß ein angesehener Lehrer und Forscher, der zwölf Jahre lang angestrengt und mit steigendem Erfolge dem Staate gedient hatte, sein Recht nicht finden konnte. Das umfangreiche Aktenmaterial, das zur Beurteilung des Falles dienen kann, hat, der Absicht Friedheims entsprechend, nach seinem Tode seine Gattin der Öffentlichkeit übergeben¹⁾, und man ersieht daraus, mit welcher Energie Friedheim, wenn auch vergeblich, für sein Recht gekämpft hat.

¹⁾ Der Fall Friedheim, Naumburg a. d. S. [1910].

Für sein Recht! Denn seine Ehre als Lehrer und Gelehrter, die er in der Hitze des Kampfes wiederholt als angegriffen betrachtete, konnte in Wirklichkeit durch diese tatsächlich unbewiesenen Beschuldigungen, zu deren Widerlegung ihm das Material verweigert wurde, nicht berührt werden. Seine Pflichttreue, seine während seines ganzen Lebens bewiesene Begeisterung für die akademische Lehrtätigkeit bezeugen allein schon die Unrichtigkeit dieser Beschuldigungen, und es bleibt daher unverständlich, wie seine Gegner diese Anklagen allein auf den Examensdurchfall dreier Kandidaten zu stützen wagten.

Erklärlich werden diese Vorgänge nur, wenn man, entsprechend der Darlegung, welche Friedheims Gattin in ihrer Veröffentlichung gegeben hat, jene Vorfälle nicht als »Grundursachen« der Kämpfe, sondern nur als auslösendes Moment betrachtet. Friedheims Stellung war erschüttert, weil er mit seinem Wesen und seinen Anschauungen auf die Dauer nicht in das Berner Milieu paßte, weil er sich dort nicht amalgamieren konnte und wollte.

Diese Zeit mit ihren aufregenden Kämpfen, ihren persönlichen Reibungen und vielfachen Enttäuschungen stellte ungeheure Anforderungen an Friedheims Kraft. Trotzdem schien er alles mit gewohnter Elastizität überwinden zu können, und im Frühjahr 1909 kam er nach Berlin, um die Vorbereitungen für seine Übersiedelung zu treffen, da er sicher war, an der altgewohnten Stätte einen neuen Wirkungskreis zu finden. Frisch und hoffnungsvoll schien er in die Zukunft zu blicken: er wollte seine umfangreichen literarischen Unternehmungen fördern, sich möglichst wieder eine amtliche Stellung verschaffen und durch Veröffentlichung seines Materials sich in der Öffentlichkeit sein Recht seinen Berner Widersachern gegenüber sichern.

Nach Bern zurückgekehrt, führte er seine Vorlesungen zu Ende und bereitete mit der ihm zur Natur gewordenen Ordnungsliebe und Exaktheit die Übergabe des Instituts, das er nun verlassen sollte, an seinen Nachfolger vor: Von mancherlei kleinlichen und ärgerlichen Szenen, die ihm auch hierbei nicht erspart blieben, suchte er nach Vollendung seiner Arbeit auf einige Tage Erholung am Brienzer See, wo ihn in Bönigen infolge einer Lungenembolie ganz plötzlich der Tod ereilte.

Zwischen diesem tragischen Ereignisse und den Kämpfen der letzten Zeit besteht zwar kein sichtbarer Zusammenhang, denn das Leiden, dem er erlag, kann als Folge unglückseliger Zufälle auch jeden vollkräftigen Menschen plötzlich niederwerfen; aber trotzdem wird man den Eindruck nicht los, daß hier durch unnötige und unmotivierte Kränkungen ein reger Geist, ein guter Mensch vorzeitig vernichtet ist. Diese Empfindung kommt auch in den Worten zum

Ausdruck, die der Schweizer Pfarrer, ein treuer Freund Friedheims, an seiner Bahre sprach:

»Wir stehen am Ende einer Tragödie. Wir haben eine schwere Schuld auf uns geladen, indem wir einen edlen Menschen auf unbewiesene Verleumdungen hin auf das schwerste gekränkt haben und ihm nicht die geringste Genugtuung für das angetane Unrecht gaben.«

Die Dissertation Friedheims, deren Thema er, wie schon erwähnt, der Anregung Rammelsbergs verdankte, beschäftigt sich mit den metawolframsauren Salzen. Er stellte eine Reihe dieser zuerst von Scheibler in einer klassischen Arbeit studierten Verbindungen rein dar, untersuchte ihren Konstitutionswasser-Gehalt und ihre Zersetzungen und kommt zu dem Ergebnis, daß die Metawolframate mindestens ein Mol. Wasser festgebunden enthalten. Die Arbeit, die nur als Dissertation gedruckt ist und in keiner Zeitschrift erschien, zeichnet sich schon durch die große analytische Sorgfalt und Zuverlässigkeit aus, die das Charakteristikum aller weiteren Veröffentlichungen Friedheims bilden. Durch diese Untersuchung wurde er auf das Gebiet der Polysalze der Metallsäuren geführt, das ihm während seiner ganzen wissenschaftlichen Laufbahn großes Interesse einflößte. Er veranlaßte daher eine größere Anzahl von Doktoranden, Themata über derartige Verbindungen zu bearbeiten, und beteiligte sich selbst an den experimentellen Untersuchungen. Diese Arbeiten, die vollständig durch ihn beaufsichtigt wurden, sind trotzdem nicht unter seinem Namen veröffentlicht; sie erschienen teilweise in Zeitschriften, wie die Untersuchungen über vanadinsäure Salze von O. Mannasse¹⁾ und C. Radau²⁾, wurden aber zum größten Teil lediglich als Dissertationen gedruckt und sonst nicht veröffentlicht, wie z. B. Untersuchungen über molybdänsäure Salze von F. Westphal³⁾ und E. Marckwald⁴⁾. Merkwürdigerweise hat Friedheim während seiner ganzen wissenschaftlichen Laufbahn einen außergewöhnlich großen Teil der von seinen Mitarbeitern unter seiner ständigen Aufsicht und Teilnahme erhaltenen Resultate nur in Gestalt von Dissertationen erscheinen lassen und, entgegen unserem sonstigen heutigen Brauche, nicht weiter verarbeitet. Das am Schlusse dieser Lebensbeschreibung gegebene Verzeichnis seiner Veröffentlichungen gibt daher nur ein sehr lückenhaftes Bild seiner experimentellen Tätigkeit.

Die ersten Veröffentlichungen in Zeitschriften unter Friedheims eigenem Namen erschienen in den Jahren 1886 und 1887. Es sind

¹⁾ A. 240, 23. ²⁾ A. 251, 114. ³⁾ Inaug.-Dissert., Berlin 1895.

⁴⁾ Inaug.-Dissert., Basel 1895.

dies Arbeiten kritischer Natur, in denen er experimentell nachweist, daß zwei durch v. Klobukow und Fr. Weil beschriebene neue analytische Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Schwefels und des Schwefelwasserstoffs keine zuverlässigen Ergebnisse liefern. Zu gleicher Zeit beschäftigte er sich mit einer Veröffentlichung von O. v. d. Pfordten, der glaubte, ein Silberoxydul der Formel Ag_2O dargestellt zu haben, und kommt zu dem Ergebnis, daß in den beschriebenen Stoffen wahrscheinlich Gemenge von Silberoxyd mit metallischem Silber vorliegen. Derartige kritische Untersuchungen, die er mit Scharfsinn und größter Exaktheit durchführte, entsprachen der oben geschilderten Geistesrichtung Friedheims am besten; für die Inangriffnahme neuer Gebiete, die Entdeckung neuer Methoden fehlte ihm die schöpferische Gestaltungskraft. Daher beschränkte er sich in vielen seiner rein analytischen Arbeiten, für die er stets das meiste Interesse hatte, auf die Prüfung der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden, eine Tätigkeit, die, wie nicht erst hervorgehoben zu werden braucht, für die Entwicklung der analytischen Chemie sehr notwendig und, falls sie mit solcher Sorgfalt wie von ihm durchgeführt wird, auch außerordentlich verdienstvoll ist.

Diese Ziele verfolgte er z. B. in seinen Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Arsens (1895), über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds (1899, 1905) und des Hydroxylamins (1905) in der quantitativen Analyse, über Metalltrennungen im Salzsäurestrom (1905) und über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Benzidin (1906). Immerhin verdanken wir Friedheim auch eine Reihe neuer, sehr verwendbarer analytischer Methoden; so fand er gemeinsam mit R. J. Meyer, daß man zur Trennung und Bestimmung der drei Halogene das Gemisch ihrer Salze nur zuerst mit Arsensäure, dann mit Chromsäure zu destillieren brauche, um Jod und Brom fraktioniert überzutreiben, die, in Jodkalium aufgefangen, jodometrisch bestimmt wurden. Chlor läßt sich im Rückstand leicht ermitteln (1892). Das bekannte Verfahren, Arsen in dreiwertiger Form durch Destillation in salzsaurer Lösung von anderen Elementen zu trennen, modifizierte er gemeinsam mit P. Michaelis in sehr dankenswerter Weise, indem er statt der zuerst von Emil Fischer als Reduktionsmittel angewandten Ferrosalze Methylalkohol vorschlug (1895). Eine sehr elegante Methode zur Bestimmung von Vanadinpentoxyd und Molybdäntrioxyd nebeneinander begründete er zusammen mit H. Euler auf der Beobachtung, daß Bromwasserstoffsäure fünfwertiges Vanadium zu vierwertigem, sechswertiges Molybdän aber gar nicht reduziert, und Jodwasserstoffsäure das fünfwertige Vanadium in dreiwertiges, sechswertiges Molybdän in fünfwertiges überführt. Diese beiden

Reaktionen bilden die Grundlage für die jodometrische Bestimmung dieser beiden Stoffe (1905).

Diese letztere Untersuchung entstand aus dem Bedürfnis, für das Studium der komplexen anorganischen Säuren zuverlässige Methoden zu gewinnen; derselbe Grund veranlaßte andere analytische Arbeiten, wie die Untersuchung über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän (1905) und über die Trennung von Wolframttrioxyd und Siliciumdioxyd, welche letztere Friedheim in sehr bequemer Weise durch Erhitzen im Salzsäurestrom ausführte (1905). Die Erforschung des großen Gebietes der »komplexen anorganischen Säuren« lag Friedheim vor allem am Herzen.

Als ich mich im Jahre 1887 als Praktikant des »Zweiten Chemischen Universitätsinstituts« an Friedheim mit der Bitte wandte, mir ein Thema für meine Dissertation vorzuschlagen, wies er mich auf die umfangreichen Untersuchungen von Wolcott Gibbs über komplexe anorganische Säuren hin, die damals im American Chemical Journal erschienen. Er erklärte es für wünschenswert, irgend einen Teil dieses weiten Gebietes nachzuprüfen und zu versuchen, Strukturformeln für diese Verbindungen aufzustellen oder wenigstens Beziehungen zwischen den scheinbar so kompliziert zusammengesetzten Salzen und den einfachen Polysalzen aufzudecken. Ich untersuchte daraufhin Verbindungen der Vanadinate und Wolframate und veröffentlichte die Resultate meiner Dissertation auf Friedheims Veranlassung allein unter meinem Namen¹⁾.

Diese von ihm beeinflusste Veröffentlichung war für Friedheim der Ausgangspunkt für seine Experimentalarbeiten, die ihn bis zu seinem Lebensende beschäftigten; er publizierte im Laufe der Jahre dreizehn teilweise sehr umfangreiche Abhandlungen über dies Gebiet in den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft« und der »Zeitschrift für anorganische Chemie«. Ein noch viel größeres experimentelles Material ist in mindestens 50 Dissertationen enthalten, die Friedheim zum Teil noch in Berlin, zum größten Teil aber in Bern von seinen Schülern bearbeiten ließ. Die Ausführung seiner oft wiederholten Absicht, dieses Material kritisch zu sichten und zu publizieren, mußte er infolge anderer Arbeiten immer wieder verschieben; ein anderer kann leider diese Arbeit nicht ausführen, da der Inhalt vieler dieser Dissertationen einer sehr strengen Kritik bedarf, die nur der üben kann, welcher die experimentelle Ausführung überwacht hat.

Er ging bei seinen Arbeiten im wesentlichen von denselben Gesichtspunkten aus, die er mir, wie oben erwähnt, für meine Dissertation entwickelt hatte. Er wollte zunächst zeigen, daß zwischen

¹⁾ A. 251, 197 [1889].

diesen »komplexen Salzen« und »gewöhnlichen Doppelsalzen« keine prinzipielle Verschiedenheit bestehe, und daß diese beiden Klassen sich höchstens graduell unterscheiden. Hierin hat er Recht gehabt; denn tatsächlich sind, wie wir heute wissen, unter diesen Verbindungen solche von sehr verschiedener »Komplexität« bzw. »Nichtkomplexität«. Weiter wünschte er, für diese Salze Strukturformeln aufzustellen und zu beweisen, die eine bequemere Systematik dieses Gebietes ermöglichen sollten. Mit diesem Vorhaben ist er gescheitert; die Strukturformeln, die für die organische Chemie so unschätzbare Dienste geleistet haben, haben sich als Grundlage für die Konstitutionsaufklärung anorganischer Stoffe auch in einfachen Fällen bekanntlich nirgends bewährt.

Es gelang ihm jedoch, bei seinen Arbeiten neue Verbindungsklassen und Salzreihen in großer Zahl darzustellen und analytisch festzulegen. Allerdings ist sehr zu bedauern, daß seine Abneigung gegen die Entwicklung der physikalischen Chemie ihn verhindert hat, sich mit den Methoden der Gleichgewichtslehre einerseits und mit denen der Elektrochemie andererseits vertraut zu machen. Die erstere hätte ihn veranlaßt, rationellere Methoden für die Charakterisierung und Trennung seiner vielen verschiedenen Krystallisationen zu wählen; die letztere hätte ihm Mittel an die Hand gegeben, der Frage nach der Konstitution vieler seiner Salze in den Lösungen etwas näher zu treten. So geben seine Arbeiten in letzterer Richtung keinen Aufschluß, und sie enthalten neben der Beschreibung vieler unzweifelhaft gut charakterisierter chemischer Verbindungen auch solche Stoffe, die ebenso unzweifelhaft als Gemische anzusehen sind. Eine experimentelle Kritik kann aber vielfach hier schwer einsetzen, da die Angaben über die Krystallisationen nicht immer derartig sind, daß man die Versuche reproduzieren kann. So muß man bedauern, daß infolge einer gewissen Einseitigkeit von Friedheims wissenschaftlicher Richtung diese Arbeiten nicht den Erfolg gehabt haben, den sie nach der auf sie verwandten Arbeitskraft und analytischen Sorgfalt durch die zur Zeit gegebenen Methoden hätten zeitigen können. Immerhin haben sie unsere Kenntnisse über die Mannigfaltigkeit der auf diesem Gebiete möglichen Verbindungsformen außerordentlich erweitert.

Im Jahre 1894 hatte Friedheim als »Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse«, eine Neubearbeitung von Rammelsbergs »Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse«, erscheinen lassen. Der Leitfaden Rammelsbergs war eines der ältesten für den Laboratoriumsunterricht bestimmten Bücher; er war zuerst im Jahre 1843 mit Unterstützung Heinrich Roses erschienen und hat sieben Auflagen erlebt. Das kleine, kurz gehaltene, aber sehr inhaltsreiche Buch enthielt neben einem Analysengang die Vor-

schriften für die wichtigsten Reaktionen, gab aber keine Erläuterungen, sondern überließ die zum Verständnis notwendigen Erklärungen ganz dem Unterrichtenden. Friedheim füllte nun in seiner »Einführung«, die er selbst als achte Auflage von Rammelsbergs Leitfaden bezeichnete, diese Lücke auf das sorgfältigste aus und ergänzte auch den Inhalt des Werkes durch eine Fülle eigener Beobachtungen. Zur Erklärung der Reaktionen bediente er sich fast ausschließlich der von ihm so sehr geschätzten Konstitutionsformeln, lehnte dagegen, wie er auch in einer ausführlichen Einleitung ausdrücklich hervorhebt, die Heranziehung physikalisch-chemischer Betrachtungen ganz ab. Dies ist dem Buche, auf das er viel Arbeit verwendet hatte, verhängnisvoll geworden; denn kurze Zeit darauf erschienen die vielen kurzen Lehrbücher der qualitativen Analyse, welche die gerade für die analytische Chemie so wichtige Dissoziationstheorie als Grundlage mit größtem Erfolge benutzten, und diese verdrängten das Friedheim'sche Buch überall.

Um so erfolgreicher war seine Neubearbeitung von Rammelsbergs Leitfaden der quantitativen Analyse, die im Jahre 1897 erschien. Rammelsberg hatte seinen kurzen Leitfaden zuerst im Jahre 1845 veröffentlicht und hatte ihn so gestaltet, daß der Studierende ausschließlich durch Analysen von Mineralien und Hüttenprodukten in die Technik der Gewichtsanalyse eingeführt wurde. Diese Grundlage hat Friedheim beibehalten; er hat die Zahl der Beispiele und Methoden außerordentlich vermehrt, hat die Maßanalyse unter Berücksichtigung der technischen Methoden, sowie die technische Gasanalyse sehr gründlich in das Werk eingefügt und auch einige elektroanalytische Methoden besprochen. Wenn auch dieses Werk nicht die physikalisch-chemischen Grundlagen berücksichtigt, so sind die gegebenen Vorschriften so gründlich und sorgfältig bearbeitet, daß es zu den beliebtesten analytischen Büchern gehört und auch heute noch in vieler Beziehung trotz des Erscheinens anderer Werke über dies Gebiet als unersetzlich bezeichnet werden muß. Im Jahre 1905 erschien eine stark erweiterte Neuauflage, im Jahre 1906 eine französische Übersetzung¹⁾ dieses Werkes.

In den letzten Jahren seines Lebens beschäftigte sich Friedheim fast ausschließlich mit der Neuherausgabe von Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Seit dem Erscheinen der letzten, sechsten Auflage dieses Werkes waren — ein ganz kleiner Teil war später erschienen — dreißig Jahre verflossen, und das auf-

¹⁾ Précis d'analyse chimique quantitative. Übersetzt von L. Gantier, Paris et Liège. Ch. Béranger, éditeur, 1906.

zunehmende Material hatte in dieser Zeit eine ganz ungeahnte Ausdehnung erfahren. Es handelte sich bei dieser Neuauflage daher in Wirklichkeit um eine Neuschöpfung, und diese Aufgabe entsprach ganz dem großen Organisationstalent und der ungeheuren Arbeitskraft Friedheims. In kürzester Zeit hat er denn auch dieses Unternehmen nicht nur organisiert, sondern alle Manuskripte und Korrekturen selbst kontrolliert, so daß der erste Band 1906 erschien und bei seinem Tode schon weit mehr als die Hälfte des ungeheuren Materials veröffentlicht war. Die jetzt fertig vorliegenden neun Bände charakterisieren das Unternehmen als ein »standard work«, das nach Fertigstellung der noch fehlenden vier Bände, deren Erscheinen unter Leitung eines verständnisvollen Nachfolgers im Sinne des Organisators nicht in Frage steht, dem Namen Friedheim ein dauerndes Ehrendenkmal in der Geschichte der Chemie sichert. Was der »Beilstein« der organischen Chemie bedeutet, das leistet der »Gmelin-Kraut-Friedheim« der anorganischen, und es ist nur zu erhoffen, daß die dauernde Kontinuität dieses letzteren Werkes ebenso gewährleistet wird, wie die des ersteren, im Sinne und zur Ehre seiner Schöpfer.

Arthur Rosenheim.

Verzeichnis der Veröffentlichungen Carl Friedheims.

- 1882.** Über die Konstitution der Metawolframsäure und ihrer Salze. Inaug.-Dissert., Freiburg i. B.
- 1886.** Über die v. Klobukowsche neue quantitative Bestimmungsmethode des Schwefels. B. 19, 1120.
- 1887.** Über die volumetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in durch Salz- oder Schwefelsäure zerlegbaren Sulfiden, nach Fr. Weil. B. 20, 51.
- Zur Kenntnis der Schwefelbestimmung nach Fr. Weil. B. 20, 148.
- Ist v. d. Pfordtens Ag_4O eine chemische Verbindung? B. 20, 255.
- 1888.** Frage der Existenz des Pfordtenschen Ag_4O und Einwirkung des KMnO_4 auf Silber. B. 21, 307.
- Über die chemische Zusammensetzung der Meteoriten von Alfianello und Concepcion. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin XII, 345.
- 1890.** Neue Trennungsmethode für Vanadinsäure und Wolframsäure. B. 23, 353.
- Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. I. Die Wolframvanadate. B. 23, 1505.
- Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. II. Die sogen. Phosphorvanadinsäure und ihre Salze (mit M. Szamatólski). B. 23, 1530.
- Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. III. Die sogen. Arsenvanadinsäure und ihre Salze (mit W. Schmitz-Dumont). B. 23, 2600.

1891. Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. IV. Die sogen. molybdänvanadinsäuren Salze (mit M. Liebert). B. 24, 1173.
Über die Bestimmung freier Salzsäure neben sauren Phosphaten mittels Calciumcarbonat (mit H. Leo). Arch. f. d. ges. Physiologie 48, 614.
1892. Über die Herstellung molybdänfreier Wolframate (mit R. J. Meyer). Z. a. Ch. 1, 76.
Eine neue Bestimmungsmethode der Vanadinsäure (mit A. Rosenheim). Z. a. Ch. 1, 313.
Über quantitative Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod (mit R. J. Meyer). Z. a. Ch. 1, 407.
Zur Kenntnis der Wagnerschen Kritik der Methode der Säurebestimmung mittels Calciumcarbonat (mit H. Leo). Arch. f. d. ges. Physiologie 51, 615.
Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. V. Die sogen. Arsenmolybdänsäuren und ihre Salze (mit F. Mach). Z. a. Ch. 2, 314.
1893. Zur Geschichte der kondensierten (komplexen) anorganischen Säuren. Z. a. Ch. 3, 254.
Über die maßanalytische Bestimmung freien Chlors. Z. a. Ch. 3, 145.
Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VI. Die sogen. Phosphormolybdänsäuren und ihre Salze (mit G. Wirtz). Z. a. Ch. 4, 275.
Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VII. Die sogen. Phosphorvanadinsäure und ihre Salze (mit K. Michaelis). Z. a. Ch. 5, 437.
1894. Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. VIII. Die Wolframvanadate (mit E. Löwy). Z. a. Ch. 6, 11.
Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. IX. Über Ammoniumverbindungen der sog. Phosphor- und Arsenmolybdänsäuren (mit J. Meschoirer). Z. a. Ch. 6, 27.
Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren. X. Über Kondensationsprodukte von Alkaliphosphaten oder -arsenaten mit Chromaten und Sulfaten und über solche von Nitraten mit Sulfaten (mit J. Mozkin). Z. a. Ch. 6, 273.
1895. Über die Trennung des Arsens von anderen Elementen mittels Methylalkohol und Chlorwasserstoffsäure (mit P. Michaelis). B. 28, 1414.
Beiträge zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens (mit P. Michaelis). Fr. 34, 505.
Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns (mit H. Euler). B. 28, 2061.
Maßanalytische Bestimmung von Molybdäntrioxyd und Vanadinpentoxyd neben einander (mit H. Euler). B. 28, 2067.
1896. Zur maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns und Vanadins. B. 29, 2981.
1899. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsperoxyds in der quantitativen Analyse (mit E. Brühl). Fr. 38, 681.

1900. Über Permanganmolybdate I. (mit M. Samelson). Z. a. Ch. 24, 65.
Über Silicovanadinmolybdate I. (mit C. Castendyk). B. 33, 1611.
1902. Zur Analyse der niederen Molybdänoxyde und des metallischen Molybdäns (mit M. K. Hoffmann). B. 35, 791.
Über Silicovanadinwolframate (mit W. H. Henderson). B. 35, 3242.
1905. Kritische Studien über die Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der quantitativen Analyse. Fr. 44, 388.
Über Metalltrennungen im Salzsäurestrom (mit L. Jacobius). Fr. 44, 465.
Über die Anwendung des Hydroxylamins in der quantitativen Analyse (mit P. Hasenclever). Fr. 44, 593.
Über die Trennung des Arsens von Vanadin und Molybdän und die Bestimmung des ersteren (mit O. Decker und E. Diem). Fr. 44, 665.
Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate (mit W. H. Henderson und A. Pinagel). Z. a. Ch. 45, 396.
Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren (mit A. Pinagel). Z. a. Ch. 45, 410.
Über sogenannte feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden. B. 38, 2352.
1906. Zur quantitativen Trennung des Aluminiums und Berylliums. B. 39, 3868.
Über Kobaltmolybdate (mit F. Keller). B. 39, 4301.
Über die Bestimmung der Schwefelsäure durch Benzidin (mit O. Nydegger). Z. Ang. 20, 9.
-
1894. Einführung in das Studium der qualitativen chemischen Analyse. (Achte, gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsbergs Leitfaden der qualitativen chemischen Analyse.)
1897. Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung von Maßanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse. (Fünfte, gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsbergs Leitfaden für die quantitative Analyse.)
1905. Leitfaden für die quantitative chemische Analyse usw. Sechste, gänzlich umgearbeitete Auflage.
1906. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente Auflage. Beginn der Herausgabe.

Sitzung vom 9. Oktober 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, teilt der Vorsitzende Folgendes mit:

»Während der Ferien hatte die Chemische Gesellschaft wieder Verluste durch den Tod von Mitgliedern zu beklagen«.

»Am 15. August verschied nach langem Leiden der Professor an der Universität Breslau, Geheimrat Dr.

ALBERT LADENBURG.

Den hervorragenden Anteil, den er an der Entwicklung der Chemie im letzten halben Jahrhundert genommen hat, seine Verdienste um die Wissenschaft und den Unterricht, sowie die ungemein große Zahl seiner Arbeiten im einzelnen zu würdigen, wird Sache eines späteren ausführlicheren Nekrologes sein. Hier soll nur ein kurz zusammenfassendes Bild des Lebens und Wirkens dieses hervorragenden Fachgenossen gegeben werden, der unserer Gesellschaft als einer ihrer Mitbegründer und als ihr dauernder, eifriger Mitarbeiter bis an sein Lebensende nahestand und 1907—1908 auch zu ihren Vizepräsidenten zählte.

Albert Ladenburg entstammt einer angesehenen Familie Mannheims, woselbst sein Vater Rechtsanwalt war, und wo er am 2. Juli 1842 geboren ist. Sein Studium begann er 1860 in Heidelberg unter Bunsen und Kirchhoff. Schon damals waren der große wissenschaftliche Ernst, mit dem der junge Student in der so heiteren Musenstadt seine Studien betrieb, und die Vertiefung, welche er ihnen gab, bemerkenswert; diese Charaktereigenschaften haben auch sein ganzes späteres Leben beherrscht. Nachdem er in Heidelberg die sicheren Grundlagen in Chemie und Physik gelegt und aus Carius' Laboratorium heraus seine Erstlingsarbeit »über eine neue Methode der Elementaranalyse« veröffentlicht hatte, in der auch der Sauerstoff der organischen Verbindungen bestimmt wird — in allgemeineren Gebrauch ist sie niemals gekommen —, wandte er sich spezieller der organischen Chemie zu. Kekulé's frischstrahlender Ruhm lockte ihn nach Gent

und Bonn; in Paris arbeitete er bei Wurtz und bei Friedel. Friedel unternahm dort mit ihm zusammen eine Arbeit über siliciumorganische Verbindungen, welche damals ein aktuelles Interesse darin besaßen, daß man sie als die zugehörigen Kohlenstoffverbindungen auffassen konnte, in denen ein Teil des Kohlenstoffs durch Atome des vierwertigen Siliciums ersetzt ist, und daß man Aneinanderkettungen zahlreicher Siliciumatome nach Art der organischen Kohlenstoffketten erhoffen durfte. Diese bemerkenswerten Arbeiten, welche aber schließlich doch nur einen Teil der in sie gesetzten Hoffnungen erfüllten, hat Ladenburg anfangs zusammen mit Friedel, dann noch lange allein unter großer Bereicherung des Materials fortgesetzt.

1868¹⁾ habilitierte sich Ladenburg an der Universität Heidelberg, kurz darauf gab er seine »Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren« heraus, ein Werk, das sich dauernder Anerkennung erfreut hat, auch in englischer Übersetzung erschienen ist und noch 1907 eine vermehrte und verbesserte 4. Auflage erlebt hat. 1874 wurde Ladenburg als ordentlicher Professor an die Universität Kiel berufen, wo ihm ein neues Laboratorium erbaut wurde. 1889 folgte er einem Rufe an die Breslauer Universität, der er bis zu seinem Rücktritt Ende 1909 in dieser Stellung angehörte.

Ladenburg besaß eine breit angelegte naturwissenschaftliche Durchbildung. Dies ist wohl mit der Grund, daß neben seinen sehr zahlreichen experimentellen stets literarische Arbeiten und Unternehmungen einherlaufen. So gab er 1876 eine »Theorie der aromatischen Verbindungen« heraus, welche auch seine, später nicht bewährte, bekannte Modifikation der Kekulé'schen Benzolformel enthält; später eine »Sammlung populärer naturwissenschaftlicher Vorträge«, die 1910 ihre 2. Auflage erlebte. Besonders hervorzuheben ist, daß ihm die Herausgabe eines kompletten »Handwörterbuchs der Chemie« in Einzelaufsätzen in Verbindung mit einer nicht einmal sehr großen Zahl von Mitarbeitern, bei 13 Quartbänden Umfang in dem relativ kurzen Zeitraum von 1882—1896 gelang.

Ladenburgs experimentelles Hauptarbeitsgebiet bildeten von 1878 ab die Alkaloide, von denen er eine große Zahl aufs gründlichste in allen ihren Teilen erforschte und viele synthetisch und halbsynthetisch aufbaute. Hierhin gehören vor allem seine zahlreichen Arbeiten über die mydriatisch wirkenden Alkaloide der Solaneen, des Atropins und seiner Begleiter, sowie über das Coniin. Das Atropin konnte er allerdings nur halbsynthetisch aus dessen Spaltprodukten Tropasäure und

¹⁾ Ladenburg selbst gibt in Poggendorffs biographisch-literar. Handwörterbuch wohl irrtümlich 1870 an.

Tropin darstellen; denn während er die Tropasäure vollsynthetisch gewann, glückte ihm die des Tropins, und auch erst relativ später, nur vom Tropidin aus, dessen Vollsynthese später R. Willstätter vorbehalten blieb. Immerhin war auch diese Halbsynthese als ein erster Schritt zum Aufbau der Alkaloide sehr bemerkenswert. Namentlich gelang es Ladenburg, durch Ersatz des im Atropin befindlichen Rests der Tropasäure durch die Radikale anderer organischer Säuren eine ganze Gruppe z. T. mydriatisch wirkender Alkaloide, der Tropeine, darzustellen, von denen das als Homatropin bezeichnete Mandelsäurederivat durch seine hohe mydriatische Wirkung bei geringerer Giftigkeit eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes der Ophthalmologen darstellt.

Die Arbeiten Ladenburgs über das Coniin fallen zeitlich mit denen A. W. Hofmanns über denselben Gegenstand zusammen, beider Wege gehen aber sehr auseinander. Fast gleichzeitig erreichten beide Forscher das Ziel der Synthese des Coniins um 1886; während aber dieser Aufbau bei Hofmann halbsynthetisch blieb und noch vom Naturprodukt abhing, war derjenige Ladenburgs von den Elementen aus durchführbar, ja es gelang ihm, außer dem rechtsdrehenden Naturprodukt auch den in der Natur fehlenden linksdrehenden Antipoden des Coniins aufzubauen. Dies war die erste Vollsynthese eines natürlich vorkommenden Alkaloids.

Wie Ladenburgs Arbeiten über das Atropin, so durchleuchteten auch die über das Coniin das Gebiet auf einem sehr weiten Umkreise. So lehrte Ladenburg u. a., die Alkylhomologen des Pyridins und des Piperidins darzustellen. Ferner führte er die vorher schon von A. Baeyer zur Reduktion des Chloroxindolchlorids zu Indol und von Wischnegradzki zur Hydrierung des Äthylpyridins zum Äthylpiperidin benutzte Reduktionsmethode mit Natrium und Äthyl- bzw. Amylalkohol mit solchem Erfolge allgemein zur Hydrierung der Pyridin-, Chinolin- und analoger Kernverbindungen durch, daß diese Methode seitdem für diese und andere Zwecke in allgemeine Anwendung gekommen ist. Auch die für die Alkaloidchemie sehr wertvolle Reaktion methylhomologer Pyridine mit Aldehyd hat Ladenburg im Verlauf dieser Arbeiten entdeckt.

Die Beschäftigung mit den Alkaloiden, speziell ihre Spaltung in die Antipoden, gaben Ladenburg Anlaß, sich eingehend experimentell und theoretisch mit der Racemie der optisch-aktiven Substanzen zu befassen. Zur Erkennung der Racemie stellte er neue Betrachtungen auf und gab dafür verwendbare Methoden an. Dies führte ihn auch zu dem Begriff und zu Versuchen über Halbracemie, über Spaltungen, über Umwandlungspunkte und Ähnliches und hat ihn lange

beschäftigt. Hierher gehören auch Ausführungen zur Asymmetrie des Stickstoffs.

Die immer mehr sich bahnbrechende Kältetechnik veranlaßte Ladenburg, sich den Vorgängen bei tiefen Temperaturen und den verflüssigten Gasen zuzuwenden. Namentlich hat er in einer langen Reihe von Untersuchungen — zum Teil gemeinsam mit C. Krügel — das Ozon bearbeitet, welches er durch Absieden des Sauerstoffs aus einem Sauerstoff-Ozon-Gemisch nahezu rein darstellen konnte, und dessen Dichte, Molekulargröße und Siedepunkt er neu bestimmte. Auf anorganischem Gebiete ist dann auch noch eine Atomgewichtsbestimmung des Jods zu erwähnen, so daß sich hieraus eine große Vielseitigkeit der Arbeitsrichtungen Ladenburgs ergibt.

Schwere Schicksalsschläge haben Ladenburg in den letzten Jahren heimgesucht. Ein böses Fußleiden führte zur Amputation des rechten Beines bis zum Knie, und kaum daß er durch ein künstliches Bein die nötigste Bewegungsfreiheit wieder erlangt hatte, so fing auch der linke Fuß zu erkranken an, so daß er auf den Rollstuhl beschränkt blieb. 1908 ertrank sein ältester Sohn, der Berliner Privatdozent Erich Ladenburg, durch Kentern seines Segelbootes im Wannsee, und im folgenden Jahre wurde Ladenburg seine Gattin und treue Pflegerin durch den Tod entrissen, die ihm auch wissenschaftlich nahe stand, so u. a. Pasteurs Abhandlung über die Asymmetrie der natürlichen organischen Verbindungen für Ostwalds Klassiker mit ihm zusammen übersetzt hat.

Hohe Anerkennung verdienen die Standhaftigkeit und der unerschütterliche Mut, mit dem er seinem schmerzhaften körperlichen Leiden den Sieg seiner geistigen Tätigkeit abtrotzte. Noch im Rollstuhl setzte er seine Vorlesungen fort, und selbst als er nach all den Schicksalsschlägen seine Professur im Herbst 1909 niederlegte, beschäftigten ihn noch bis zum letzten Augenblicke wissenschaftliche Aufgaben. Zahlreiche Schüler, die er in seiner langen Laufbahn ausgebildet und mit denen er gemeinsam geforscht hatte, trauern mit uns um den Dahingeshiedenen.«

»Ende August verschied unser langjähriges Mitglied, der Geheimrat und Mitglied des Kaiserlichen Patentamts Dr.

ULRICH SACHSE,

im 58. Lebensjahre. Von 1888 bis 1896 hat er für unsere Zeitschrift die »Berichte über Patente« in hervorragender Weise geliefert. Mit der Übernahme des Chemischen Zentralblattes durch die Deutsche Chemische Gesellschaft 1897 trat Sachse für den gleichen Zweck und

mit gleichem Erfolge in die Reihe der Mitarbeiter des Zentralblattes ein; er hat diese Tätigkeit in treuester Pflichterfüllung bis vor wenigen Jahren, wo ihn die zunehmende Kränklichkeit zur Niederlegung der Referierarbeit zwang, fortgesetzt.«

»Am 1. September d. J. verunglückte tödlich durch Absturz bei einer Bergtour in den Dolomiten, an der Punt' Emma, Dr.

ERNST LUDWIG PINNER,

der ältere Sohn unseres unvergeßlichen Prof. Adolf Pinner, im 26. Lebensjahre. Er hatte sich der Chemie, hauptsächlich unter Leitung seines Vaters gewidmet und war seit einigen Jahren Mitarbeiter am Chemischen und auch am Biochemischen Zentralblatt. Seit Ostern d. J. war er Abteilungsvorsteher am hiesigen Institut für Zuckerindustrie.«

»Nachträglich wird uns noch der am 6. Februar d. J. erfolgte Tod des Prof. Dr.

LEONARD PARKER KINNICUTT

gemeldet. Geboren zu Worcester (Mass., Amerika) am 22. Mai 1854, studierte er von 1875—1879 in Deutschland zuerst bei R. Bunsen, dann unter A. Kekulé, wobei er sich namentlich an R. Anschütz anschloß, unter dessen Leitung er seine ersten wissenschaftlichen Arbeiten ausführte. Seit 1886 bis zu seinem Tode bekleidete er die Professur für Chemie an der Technischen Hochschule seiner Vaterstadt Worcester (Mass.). Der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehörte Kinnicutt seit 1878 an.«

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Als Gäste begrüßt der Vorsitzende die auswärtigen Mitglieder: HHrn. Dr. H. Ihlder (Wildau), Prof. Dr. Th. H. Norton (Chemnitz) und Dr. A. Skita (Karlsruhe).

Hierauf hält der Vorsitzende folgende Ansprache:

»Wie bekannt, hat der hochverdiene langjährige Redakteur der »Berichte« und Generalsekretär unserer Gesellschaft, Hr. Prof. P. Jacobson, diese Tätigkeit zum 1. Oktober d. J. gekündigt und dementsprechend jetzt niedergelegt, um sich nunmehr hauptsächlich dem ihm vom Vorstand der Chemischen Gesellschaft übertragenen Amt als wissenschaftlicher Leiter der Abteilung für chemische Sammel-literatur

widmen zu können¹⁾. Bei dieser Gelegenheit hat der Vorstand den Präsidenten beauftragt, dem scheidenden Generalsekretär den Dank der Gesellschaft für die ausgezeichneten, ihr geleisteten Dienste in einer Adresse zum Ausdruck zu bringen.«

Diese Adresse lautet:

Sehr geehrter Herr Generalsekretär!

Verehrter Herr Kollege!

Ihr Entschluß, Ihr Amt als Generalsekretär mit dem heutigen Tage niederzulegen, macht es dem Vorstände der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu einer gebieterischen Pflicht, Ihnen den wärmsten Dank für Ihre während Ihrer 15-jährigen Amtsdauer unserer Gesellschaft geleisteten großen und glänzenden Dienste auszusprechen. Gestatten Sie uns, dies an der Hand eines historischen Rückblicks zu tun, aus dem sich Ihr Anteil an der Entwicklung unserer Gesellschaft am besten ergeben wird.

Das Generalsekretariat wurde vor 15 Jahren geschaffen, weil es damals, trotz der aufopferungsvollen Hingabe Ferd. Tiemanns an die Redaktions- und Sekretariatsgeschäfte nicht mehr angängig erschien, die damit verbundene große Arbeitslast ehrenamtlich zu bewältigen. Zudem hatte F. Beilstein erklärt, mit Vollendung der 3. Auflage sein Handbuch nicht mehr fortführen, dessen Ergänzungen und Neuauflagen vielmehr der Chemischen Gesellschaft überlassen zu wollen. Sie waren es, in dessen jugendfrische, aber schon bewährte und in ihrer Richtung erkennbare Kraft und Ausdauer der Vorstand wie auch Beilstein das Vertrauen legten, daß Sie der schwierigen Aufgabe gewachsen sein würden.

Wie glänzend haben Sie dies Vertrauen gerechtfertigt! Neben den 15 dickleibigen Jahrgängen der »Berichte« erschienen in dem kurzen Zeitraum von nur 6 Jahren (1900—1906) die fünf, Beilsteins Werk von neuem abschließenden Ergänzungsbände des »Beilstein« mit derselben Pünktlichkeit, welche schon an den »Berichten« vom Beginn ihres Erscheinens ab die allgemeine Bewunderung erregt hatte. Schon ist jetzt unter Ihrer Mitwirkung auch die 4. Auflage des »Beilstein« in fortschreitender Arbeit und sieht dem Beginn ihrer Drucklegung entgegen.

Aber es kamen, mit durch Ihre Anregung, immer neue literarische Aufgaben hinzu. Zuerst der Ankauf des Zentralblatts, das zwar seinen eigenen Redakteur — anfangs seinen Begründer R. Arendt, dann A. Hesse — erhielt, aber doch auch Ihre Arbeitslast wesentlich vermehrte. Dann ist zuletzt noch die Registrierabteilung hinzugekommen, mit der Aufgabe, das kostbare Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter in Zukunft ebenso fortzusetzen, wie dies für den »Beilstein« geschieht. Alle diese einen großen Stab von Beamten bildenden Redaktionen wußten Sie im Hofmannhaus geschickt unterzubringen.

Neben den literarischen wuchsen aber auch die mehr äußerlichen Beanspruchungen des Generalsekretariats. Da waren die regelmäßigen und die allgemeinen Gesellschaftssitzungen, die Generalversammlungen, die Vorstands-

¹⁾ Vergl. B. 44, 261—262 [1911].

und Kommissionssitzungen, die mit dem Hofmannhaus zusammenhängenden Geschäfte vorzubereiten und zu registrieren, und Sie taten dies alles mit solcher Gewissenhaftigkeit, Umsicht und organisatorischem Talent, daß darüber nicht bloß die größte allgemeine Befriedigung herrschte, sondern Ihnen nun auch dasselbe Vertrauen als Berater — und die gleiche Arbeitslast — zuteil wurde in den vielfachen Nebenaufgaben der Gesellschaft bei Verhandlungen mit Behörden, Weltausstellungen, internationalen Kongressen, Rechtschreibungs- und Nomenklaturberatungen und der weitgehenden Anteilnahme der Gesellschaft an Freud und Leid ihrer Mitglieder.

Speziell die Last dieser an sich sehr wichtigen, doch mehr äußerlichen Arbeit ist es, welche Sie bestimmt, heute das Generalsekretariat aufzugeben.

Ihren wohlwollen Entschluß hat der Vorstand, wie er durch Abtrennung des Generalsekretariats von Ihrer künftigen Stellung gezeigt hat, geachtet, weil dieser Entschluß bezweckt, Sie für die Aufgaben im Dienste der Gesellschaft und der Wissenschaft wieder frei zu machen, für die einst Ihre Berufung erfolgte, und in deren Richtung der unersetzliche Teil Ihrer reichen Begabung liegt.

Wenn Sie sich heute auf die von unserer Gesellschaft für Sie neu-geschaffene Stellung als

wissenschaftlicher Leiter der Abteilung für Sammel-literatur zurückziehen, so handelt es sich daher zwischen uns nicht um ein Abschiednehmen! Vielmehr sehen wir in dem Wechsel Ihrer Stellung nur eine der vielen Folgestufen, welche Sie im ganzen Verlauf Ihres Generalsekretariats weitherzig und weitblickend begründeten, indem Sie die unter Ihrer Fürsorge ausgeübten Teile Ihrer Aufgabe auf von Ihnen wohlgeschulte Mitarbeiter als stellvertretende Redakteure und Redakteure übertrugen. So haben Sie auch für die Zukunft vorgesorgt!

Ein erfreuliches Zeichen der Frische und ungebrochenen Kraft unserer Gesellschaft liegt darin, daß ihre Einrichtungen sich noch immer im Flusse befinden und keinem Stillstand unterliegen. Ihnen zusagende und für uns hochwichtige Aufgaben werden Sie daher auch in Ihrer neuen Stellung noch genügend finden; zunächst in der Überwachung der 4. Beilstein-Auflage und der Sammel-literatur, wie in manchem, was erst die weitere Entwicklung mit sich bringen wird.

So wollen wir mit unserm wärmsten Dank für das, was Sie als Generalsekretär der Gesellschaft geleistet, die besten Wünsche dafür aussprechen, daß dem neuen Unternehmen dasselbe Gedeihen wie dem früheren beschieden sein, und es Ihnen innere Befriedigung, sowie die Muße zu eigener wissenschaftlicher Tätigkeit gewähren möge.

Berlin, Oktober 1911.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

C. Liebermann,
Präsident.

A. Bannow,
Schriftführer.

F. Mylius,
Schriftführer.

»Der Vorsitzende bemerkt, daß er dem in der Adresse zum Ausdruck Gebrachten nichts Neues hinzuzufügen habe. Er glaube aber, im Sinne der Anwesenden zu handeln, wenn er dem nochmaligen Dank für das Geleistete den Wunsch anfüge, daß Hr. Prof. Jacobson sein neues Amt mit ebenso sicherer und glücklicher Hand führen möge, wie die bisherigen Unternehmungen der Gesellschaft.«

»Das Generalsekretariat und die Redaktion der »Berichte« werden, wie früher mitgeteilt, von jetzt ab ehrenamtlich, ersteres von Hrn. Prof. Dr. B. Lepsius, letzteres von Hrn. Prof. Dr. R. Pschorr, geführt. Beide anwesende Herren begrüßt der Vorsitzende mit dem Danke, daß sie diese Arbeit bereitwilligst übernommen, und mit dem Wunsche, daß sie in ihr Befriedigung finden mögen.«

Nachdem der lebhafte Beifall, der dieser Ansprache des Vorsitzenden folgte, sich gelegt, gibt Hr. Prof. P. Jacobson seinem Dank in folgenden Worten Ausdruck:

Hochgeehrter Herr Präsident!

Sehr verehrte Herren Mitglieder des Vorstandes und der Gesellschaft!

Seien Sie versichert, daß Sie mir durch Überreichung dieser schönen Adresse eine große Freude bereitet haben, und gestatten Sie mir einige Worte des wärmsten Dankes! Ihnen Allen habe ich zu danken für das Vertrauen, das Sie mir während meiner fünfzehnjährigen Amtstätigkeit stets entgegengebracht haben. Die Anerkennung, die Sie mir heute in dem Überblick über diese Zeit so warm ausgesprochen haben, muß mich freilich beschämen. Denn ich selbst bin mir wohl bewußt, daß nur im Lichte einer sehr nachsichtigen Beurteilung das Bild so farbenprächtigt erscheinen kann, wie es in jenen Worten gezeichnet wird. Freilich ist in diesen 15 Jahren — das glaube ich sagen zu dürfen — das Wohl der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der Erfolg ihrer Unternehmungen meine stete Sorge gewesen; aber mit dem guten Willen konnten — das weiß ich wohl — Fähigkeit und Kraft nicht immer Schritt halten. Wenn es mir nun trotzdem nach Ihrem freundlichen Urteil gelungen ist, die Aufgaben, die unserer Gesellschaft sich boten, in ihrer Lösung zu fördern, so danke ich das vor allem der ausgezeichneten Hilfe, die ich seitens meiner Mitarbeiter gefunden habe. Mit mir zugleich trat vor 15 Jahren in den Dienst der Gesellschaft Hr. Dr. R. Stelzner, der seither seine unermüdliche Arbeitskraft in den verschiedensten Ressorts — der »Berichte«-Redaktion, der allgemeinen Verwaltung und nunmehr bei der Fortführung der zusammenfassenden Formel-Registrierung — betätigt hat. Hr. Dr. A. Hesse widmet seine Kraft seit 13 Jahren der Redaktion des Chemischen Zentralblatts, anfänglich als stellvertretender, dann als leitender Redakteur. Eine mehr als 12-jährige Arbeitsgemeinschaft verknüpft mich ferner mit Hrn. Prof. Dr. F. Sachs, dem gegenwärtigen stellvertretenden »Berichte«-Redakteur, und mit Hrn. Dr. B. Prager, der — an der Bearbei-

tung der Beilstein-Ergänzungsbände geschult — nunmehr bei der Vorbereitung und Herausgabe der vierten Beilstein-Anlage die Hauptarbeitslast zu tragen hat. Wenn ich die Herren und Damen, die später in unsere verschiedenen Arbeits-Abteilungen eingetreten sind, nicht einzeln nenne, so mögen sie alle doch überzeugt sein, daß ich das Geschick und die Wärme, mit der sich jeder an seinem Platze seiner Aufgabe widmet, nicht weniger schätze. So gestatten Sie mir denn, die Anerkennung, die seitens des Vorstandes mir in so ehrenvoller Weise ausgesprochen ist, auf meine treuen Arbeitsgenossen zu übertragen. Ich knüpfe daran die Hoffnung, daß es der Abteilung für Chemische Sammel-literatur gelingen wird, den Kollegen, die in Wissenschaft und Industrie für den Fortschritt der Chemie tätig sind, auch in Zukunft ihre Arbeit durch übersichtliche Vermittlung der Literatur zu erleichtern.

Dem Vorstand aber möchte ich nochmals dafür danken, daß er es mir ermöglicht hat, an dieser Aufgabe der Gesellschaft weiterhin Teil zu behalten, während er zugleich meinem Wunsch, von der Sorge für die laufenden Verwaltung-Angelegenheiten und die »Berichte«-Redaktion entlastet zu sein, entsprach. Den beiden Herren, welche so bereitwillig die von mir niedergelegten Obliegenheiten auf sich genommen haben, — den Herren Prof. Dr. B. Lepsius und Prof. Dr. R. Pschorr — spreche ich meine herzlichsten Wünsche für ihre Amtstätigkeit aus, und in einträchtigem Zusammenwirken mit ihnen werde ich mich bemühen, den Zielen der Deutschen Chemischen Gesellschaft auch weiter nach meinen Kräften zu dienen.

Ferner macht der Vorsitzende nachstehende Mitteilungen:

»Unsere Kunstschatze sind in willkommener Weise durch ein Ölbild des Mitbegründers der Gesellschaft, Carl Scheibler, bereichert worden, welches — ein Werk des Malers Hans Herrmann Günter (Friedenau-Berlin) — unserer Gesellschaft von der Tochter des Verbliebenen, Fräulein Katharina Scheibler (Wiesbaden), gestiftet wurde.«

»Am 24. September d. J. wurde in Turin das Denkmal für Amedeo Avogadro enthüllt. Unsere Gesellschaft wurde bei der Feier durch den Vizepräsidenten, Hrn. W. Nernst, vertreten, der auch einen Kranz am Denkmal niederlegte.«

»Am 2. Oktober d. J. beging Hr. Prof. Dr. P. Jannasch (Heidelberg) seinen 70. Geburtstag, wobei ihm die Glückwünsche unserer Gesellschaft telegraphisch zum Ausdruck gebracht wurden.«

»Bezüglich der Vorbereitungen für den VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Washington und New York im Jahre 1912 ist in Abänderung der früheren Mitteilung (vergl. Ber. 44, 2286 [1911]) nachzutragen, daß die Vorarbeiten der Sektion: »Wissenschaftliche anorganische Chemie«, nachdem Hr. W. Nernst sich genötigt gesehen hat, wegen Überbürdung mit

anderen Arbeiten seine Mitwirkung hierfür zurückzuziehen, nunmehr von den HHrn. K. A. Hofmann (Charlottenburg) und O. Ruff (Danzig) übernommen worden sind.«

»Dem Heft 12 der »Berichte« hat ein von einer großen Zahl von Chemikern aller Länder unterzeichneter Aufruf bezüglich der Errichtung eines van 't Hoff - Denkmals und der Begründung einer van 't Hoff - Stiftung beigelegt, dessen wichtigste Teile hier wiederholt werden mögen«:

Am 1. März 1911 starb Jacobus Hendricus van 't Hoff, einer der größten Chemiker unserer Zeit. Er öffnete der chemischen Forschung gänzlich neue Wege und übte dadurch auch auf verwandten Gebieten der Wissenschaft — wie z. B. in der Medizin — so großen Einfluß, daß seine Entdeckungen für die ganze Menschheit unmittelbaren Nutzen getragen haben.

Seinen Zeitgenossen erwächst deshalb, unserer Meinung nach, die Pflicht, ihrer Dankbarkeit für das, was er sie gelehrt hat, durch ein bleibendes Zeugnis Ausdruck zu geben. Zu diesem Zwecke eignet sich wohl in erster Linie die Errichtung eines Denkmals, das den Namen van 't Hoff auch außerhalb der Fachkreise der Nachwelt erhalten wird. Neben den Monumenten in Holland für Staatsmänner, Dichter und Maler errichtet, neben den Denkmälern von Liebig, Lavoisier, Berzelius und Bunsen, werde jetzt auch van 't Hoff ein Denkmal gewidmet.

Amsterdam scheint uns die Stadt zu sein, wo das Denkmal zu errichten ist. Hier ist van 't Hoff ja am längsten als Universitätslehrer tätig gewesen, hier hat er die meisten Schüler gebildet, hier schließlich hat er seine wichtigsten Entdeckungen gemacht und ausgearbeitet.

Doch wir haben daneben noch einen weiteren Plan. Wir hoffen, daß die Beiträge uns so reichlich zugehen werden, daß wir auch eine van 't Hoff - Stiftung zur Förderung der Chemie — im weitesten Sinne des Wortes — gründen können. Wir sind uns bewußt, daß hierzu beträchtliche Summen erforderlich sind, doch wir vertrauen, daß alle Verehrer, Schüler und Freunde van 't Hoff's in der ganzen Welt, ob sie zu den wissenschaftlichen Kreisen gehören oder nicht, es sich zur Ehre rechnen werden, einen Beitrag zu geben, um van 't Hoff's Namen dauernd der Nachwelt zu erhalten und, ihm zur Ehre, die Entwicklung der Chemie zu fördern.

»Auf diesen Aufruf wurde bereits in unserer Sitzung vom 24. Juli d. J. (vergl. Ber. 44, 2272 [1911]) hingewiesen. Heute kann ich nun mitteilen, daß zur Erleichterung der Einzahlung von Beiträgen aus Deutschland unsere Schatzmeisterei sich bereit erklärt hat, als Sammelstelle zu dienen. Die Beiträge können demnach an den Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Hrn. Dr. F. Oppenheim,

Berlin SO. 36, eingesandt werden, wobei gebeten wird, die Bezeichnung hinzuzufügen: van't Hoff-Denkmal.

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei:

Hr. Dr. S. Lindenbaum, Augustastr. 58, Witten-Ruhr,

» Dr. N. H. Cohen, Klaten.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Flaschen, J., Freiburg i. Bg.;	Friederici, Dr. K., Breslau;
Widmer, Dipl.-Chem. Rob.,	Leersum, Direktor P. van, Ban-
Brugg, Kt. Aargau, Schweiz;	doeng (Java);
Vonderwahe, Dipl.-Chem., Güt-	Speck, J. van der, Utrecht;
tingen, Kt. Thurgau, Schweiz;	Schwarzkopf, Ing.-Chem. Dr.
Spengler, Theod., Genf;	P., Berlin W.;
Luc, Dr. A. de, Nyon, Schweiz;	Birnbräuer, E., Gr.-Lichter-
Rotta, Dr., Zwickau;	felde-W.;
Bouzat, Prof. A., Rennes;	Wutke, Joh., Berlin S. 59;
Hatt, Dipl. techn. Chem. D.,	Joachimoglu, Dr. med. G..
Zürich;	Charlottenburg;
Hürlimann, stud. chem. H.,	Eisenhardt, Dr. med. W., Berlin
Zürich II;	W. 15;
Jaquet, Dipl. techn. Chem. D.,	Freytag, cand. phil. P., Berlin
Zürich;	N. 58.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Frl. Matissen, Sophie, Claudiusstr. 46, Zürich IV (durch A. Werner und P. Pfeiffer);	
Hr. Endle, Rudolf, Eggenstein bei Karlsruhe	(durch H. Staudinger und
» Hesse, Emil, Chemisches Institut, Karlsruhe	H. W. Klever);
» Sander, Albert, Schrauthalerstr. 65, München (durch O. Dimroth und H. Wieland);	
» Lebedew, Dr. A. von, Place du Panthéon 9, Paris	(durch P. Jacobson und
» Maros, Dr. D., 27 Plantamour, Genf	H. Jost);
» Lichtenberg, cand. chem. G., Juliusstadt Markt 8, Wolfenbüttel	
» Bitterich, Dr. Wilh., Rennershofstr. 17, Mannheim (durch E. Fromm und L. Gattermann);	
» Dormaar, Dr. J. M. M., Lehrer-Gymnasium »Willem III«, Weltevreden (Java)	(durch P. van Rom-
» Valetton, Chem. Cand., A. M., 24 Plompeteren-gracht, Utrecht	burgh und E. Cohen);

- Hr. Brewster, J. F., Dortmunderstr. 13, Berlin (durch H. Leuchs und O. Diels);
- » Spack, Dr. W., Preobrajenskair 7, qu. 4, Odessa (durch W. Küster und M. Guggenheim);
- » Rapaport, Max, Kurfürstendamm 139, Halensee (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 30—32. Für 1909, Heft 5. Braunschweig 1911.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 20. und 21. Lieferung. Leipzig und Hamburg 1911.
27. Jahres-Bericht über die Leistungen der Chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1910. Bearbeitet von F. Fischer (Jahrgang 1—25 von R. v. Wagner). 1. Abteilung: Unorganischer Teil. 2. Abteilung: Organischer Teil. Leipzig 1911.
2053. Medicus, L., Praktikum für Pharmazeuten. Analytische Übungen und Präparate im Anschluß an die »Einleitung in die chemische Analyse«, das Arzneibuch und das Ergänzungsbuch. Tübingen 1911.
2054. Schlomann, A., Illustrierte Technische Wörterbücher. Bd. XI. Eisenhüttenwesen. München und Berlin 1911.
2055. Körner, G., L'industria chimica in Italia nel Cinquantennio 1861—1910. Roma 1911.
535. Weyl, Th., Die Methoden der Organischen Chemie. 2. Bd., Lieferung 11. Leipzig 1911.
2056. Abegg, R., Auerbach, Fr., Luther, R., Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten. (Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 5.) Halle 1911.
2057. Opere scelte di Amedeo Avogadro. Torino 1911.
2058. Rechenberg, C. v., Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation. Miltitz bei Leipzig 1910.
2059. Roth, W. A. und Eisenlohr, F., Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911.
209. Bericht von Schimmel & Co., Miltitz, Oktober 1911.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

368. A. W. Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren. IV. Einfluß des Lösungsmittels und der Verdünnung auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

(Eingegangen am 7. Juli 1911.)

In der Mehrzahl der von den verschiedenen Autoren untersuchten Fälle ist beobachtet worden, daß, soweit organische Substanzen in Betracht kommen, 10 mm dicke Schichten von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen genau das gleiche Absorptionsspektrum ergeben, wie 100 mm dicke Schichten von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen. Mit anderen Worten: Das Absorptionsspektrum wird bedingt durch das Quantum Substanz, durch welches das Licht hindurchgeht, nicht aber durch die Dicke der Flüssigkeitsschicht, in der die betreffende Substanzmenge gelöst ist. Bezeichnen wir mit J_0 das in die Lösung eindringende Licht, mit J das wieder austretende Licht, mit a den Absorptionskoeffizienten für die Einheit der Konzentration, mit d die Dicke der vom Licht zu durchdringenden Schicht und mit c die Konzentration der benutzten Lösung, so kommen wir zu der Gleichung:

$$J = J_0 a^{dc},$$

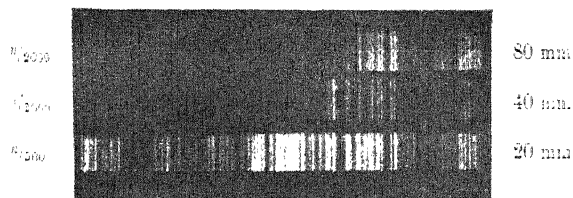
die den mathematischen Ausdruck für das »Beersche Gesetz« darstellt¹⁾.

Bei gewissen Stoffen hat sich indessen ein abweichendes Verhalten in Bezug auf dieses Gesetz herausgestellt; bei den betreffenden Verbindungen ist z. B. die Beobachtung gemacht worden, daß eine 10 mm dicke Schicht der Normallösung lichtdurchlässiger war, als eine 100 mm dicke Schicht der Zehntel-Normallösung. Wenn wir in einer Normallösung ein Band beobachten, dessen erstes Auftreten beispielsweise in einer 5 mm dicken Schicht festzustellen ist, so haben wir noch eine lichtdurchlässige Lösung, wenn wir durch eine 4 mm dicke Schicht dieser $\frac{1}{10}$ -Lösung photographieren; verdünnen wir aber die Lösung auf das Zehnfache und verwenden dann eine 40 mm dicke Schicht (welche genau die gleiche Menge des Gelösten enthält, wie die lichtdurchlässige 4 mm dicke Schicht), so finden wir, daß ein unter den gleichen Bedingungen aufgenommenes Photogramm ein Absorptionsband zeigt. Beispiele dieser Art bieten unter anderem gewisse Alkyljodide dar, deren Verhalten schon in einer vorausgegangenen Mitteilung beschrieben worden ist²⁾.

¹⁾ Beer, Pogg. Ann. 86, 78 [1852].

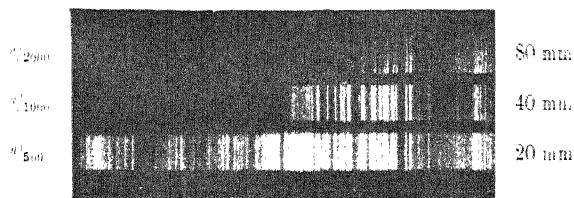
²⁾ Crymble, Stewart und Wright, B. 43, 1184 [1910].

Jod in $C_2H_5.OH$.



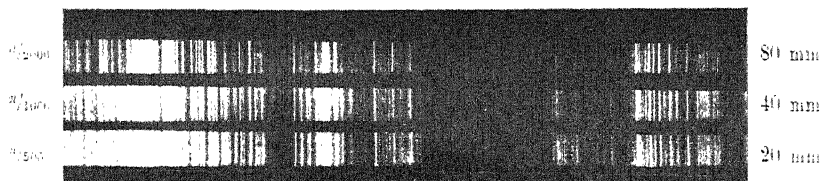
Figur 1.

Jod in $C_2H_5.OH$ (80 %) + H_2O (20 %).



Figur 2.

Jod in $C_2H_5.OH$ (20 %) + H_2O (80 %).



Figur 3.

Jod in H_2O .

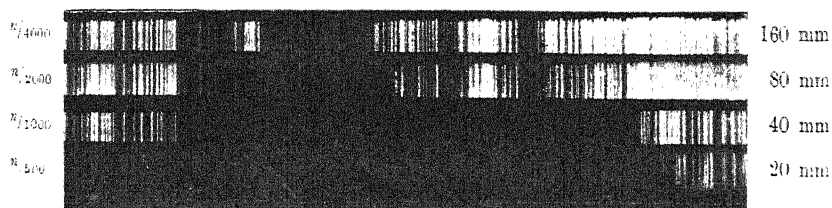


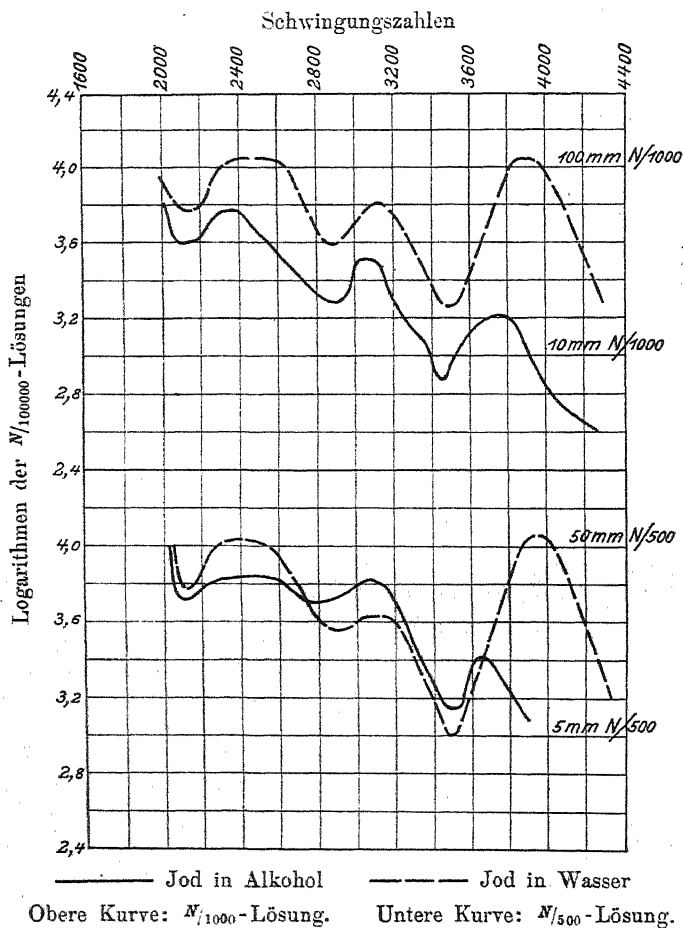
Fig. 4.

Die zugehörige Photographie ist in Fig. 4 wiedergegeben. Wie man erkennt, ist in der 20 mm dicken Schicht einer $\frac{1}{500}$ -Lösung ein starkes Absorptionsband vorhanden, dessen Breite in den $\frac{1}{1000}$ - und $\frac{1}{2500}$ -Lösungen geringer wird, und das in der $\frac{1}{4000}$ -Lösung schließlich ganz verschwindet, so daß in der am stärksten verdünnten Lösung jener Teil des Spektrums wieder vollständig lichtdurchlässig wird. Hiernach ist bei den wäßrigen Lösungen der Effekt der Verdünnung ein gerade entgegengesetzter, wie bei den alkoholischen Lösungen. Diese neue Erscheinung, daß mit zunehmender Verdünnung die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen größer wird, möchten wir als »abnorme Abweichung vom Beerschen Gesetz« bezeichnen. Unseres Wissens sind ähnliche Beobachtungen bei photographisch aufgenommenen Absorptionsspektren bisher noch nicht gemacht worden.

Weiterhin war es nun von Interesse, die Spektren von Lösungen des Jods in Gemischen von Wasser mit Alkohol zu untersuchen und diejenigen Mengen der beiden Lösungsmittel festzustellen, die gegenseitig ihre spezielle Wirkung aufheben. Fig. 2 zeigt das Absorptionsspektrum des Jods in einer Lösung aus 80% Alkohol + 20% Wasser. Wie man sieht, weicht in diesem Fall die Absorption noch vom Beerschen Gesetz ab, und zwar in dem von uns weiter oben als »normal« bezeichneten Sinne; die Abweichung ist aber nicht so deutlich, wie in Fig. 1. In einer Lösung von Jod in einem Gemisch aus 20% Alkohol + 80% Wasser (Fig. 3) ist praktisch keine Abweichung vom Beerschen Gesetz mehr zu erkennen: der »abnorme« Effekt des Wassers wird in diesem Fall genau ausgeglichen durch die »normale« Abweichung, die durch den Alkohol hervorgerufen wird.

Da diese Ergebnisse bei der Untersuchung nur eines Teiles des Spektrums erhalten worden waren, erschien es uns notwendig, das vollständige Absorptionsspektrum des Jods sowohl in wäßriger, wie in alkoholischer Lösung bei zwei verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln, um auf diesem Wege zu erfahren, ob sich der Einfluß des Lösungsmittels über das gesamte Spektrum erstreckt. In Fig. 5 reproduzieren wir die Kurven, die wir mit Jod in $\frac{1}{500}$ -alkoholischen und -wäßrigen Lösungen und ebenso mit Jod in $\frac{1}{1000}$ -alkoholischen und -wäßrigen Lösungen gewonnen haben. Ein Blick auf diese Kurven läßt erkennen, daß die Vergrößerung der Konzentration der alkoholischen Lösung auch die Lichtdurchlässigkeit der Lösung vermehrt, da entsprechende Punkte der Kurven auf Ordinaten liegen, die bei der $\frac{1}{500}$ -Lösung eine größere Schichtdicke als bei der $\frac{1}{1000}$ -Lösung darstellen. Die umgekehrte Wirkung findet man bei den wäßrigen Lösungen: hier macht eine Steigerung der Verdünnung von $\frac{1}{500}$ auf $\frac{1}{1000}$ die Substanz stärker lichtdurchlässig; man erkennt

dies durch einen Vergleich der Schichtdicken der Lösungen, bei welchen entsprechende Punkte auf den Kurven in Erscheinung treten. Unterzieht man die beiden Kurvenpaare selbst einem Vergleich, so ergibt sich, daß die beiden $N_{/1000}$ -Kurven weiter von einander entfernt liegen, als die beiden $N_{/500}$ -Kurven — ein Zeichen dafür, daß mit zunehmender Konzentration die Kurven in beiden Solvenzien zu einer Annäherung an einander hinstreben.



Figur 5.

Für die Erklärung dieser Erscheinungen bieten sich drei verschiedene Möglichkeiten gewissermaßen von selbst dar. An erster Stelle könnte man annehmen, daß die Grundursache lediglich physi-

kalischer Natur ist und davon abhängt, daß der Raum, in welchem die Moleküle des gelösten Stoffes ihre Bewegungen frei ausführen können, sich um so mehr vergrößert, je stärker die Verdünnung der Lösung wird. Eine solche Deutung der Beobachtungen vermag aber keine Erklärung für die entgegengesetzte Wirkung zu geben, welche die Lösungsmittel Alkohol und Wasser ausüben. Um jedoch völlig sicher zu sein, daß dieser Einfluß nicht lediglich auf den beschränkten Umfang unserer Versuche zurückzuführen sei, haben wir auch noch einige Untersuchungen über das Verhalten von Azobenzol in alkoholischer Lösung angestellt. Wir untersuchten hierbei das Absorptionsspektrum des Azokörpers in genau der gleichen Weise, wie das des Jodes, d. h. wir arbeiteten mit bestimmten Mengen des gelösten Stoffes und mit bekannten Schichtdicken, verdoppelten dann die Verdünnung und photographierten nunmehr durch eine doppelt so dicke Schicht u. s. f. Innerhalb der beim Jod eingehaltenen Grenzen unserer Versuche fanden wir jedoch, daß das Azobenzol-Spektrum völlig konstant blieb. Wenn wir also durch das Verdünnen die Zwischenräume zwischen den einzelnen Molekülen des gelösten Stoffes so weit vergrößert hätten, daß das eindringende Licht zwischen den Molekülen hindurchgehen konnte, ohne eine Stoßwirkung auf sie auszuüben, so hätten wir das obige Resultat beim Azobenzol nicht erhalten können, sondern wir hätten finden müssen, daß eine schrittweise Zunahme der Lichtdurchlässigkeit der Lösungen der zunehmenden Verdünnung parallel ging. Wir müssen demnach die rein physikalische Erklärung wenigstens für den Bereich der experimentellen Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, ausschalten.

Eine zweite mögliche Art der Erklärung ist bereits von Wäntig¹⁾ versucht worden. Dieser nimmt an, daß in den alkoholischen Lösungen das Jod sich additionell mit dem Solvens vereinigt. Wenn diese Annahme zutreffend wäre, so ließe sich mit einiger Wahrscheinlichkeit erwarten, daß in sauerstoffhaltigen Substanzen das Jod sich mit dem Sauerstoffatom zu einer Art von Oxonium-Komplex verbinden würde; für die in der alkoholischen Lösung vorhandene Verbindung könnte man dann etwa die Formel I und für den in wäßriger



Lösung sich bildenden Komplex die analoge Formel II in Erwägung ziehen. Doch auch diese Annahme behebt nicht die Schwierigkeit, daß sich keine einleuchtende Erklärung dafür geben läßt, warum

¹⁾ Ph. Ch. 68, 513 [1909].

Wasser und Alkohol mit zunehmender Verdünnung der Lösung einen so verschiedenen Einfluß ausüben.

Die dritte Erklärungsmöglichkeit, die uns einen zufriedenstellenden Aufschluß hinsichtlich der wahren Bedeutung unserer Resultate zu geben scheint, stellt in gewissem Sinne eine Erweiterung der Wäntigschen Anschauung dar. Machen wir die Annahme, daß in den alkoholischen Lösungen Oxonium-Komplexe, etwa von der Art der weiter oben formulierten, vorhanden sind, so wird beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser entweder eine Dissoziation oder eine Ionisation dieser Komplexe eintreten. Setzen wir nun zunächst einmal voraus, daß eine Ionisation eintritt, und betrachten dann die Frage im Lichte des übrigen uns zur Verfügung stehenden Beweismaterials, so läßt eine Prüfung der in Fig. 5 vereinigten Kurven erkennen, daß zwischen den Abszissen 3600 und 4200 die alkoholische Lösung des Jods stärker absorbiert als der entsprechende Abschnitt der wäßrigen Lösung. Dieser Unterschied ist nun aber in ganz gleicher Weise bei den Absorptionsspektren der Jodide von Alkylen und von Metallen vom Typus der Alkalien bemerkt worden¹⁾. Wie an der zitierten Stelle bereits gezeigt worden ist, weisen die Alkyljodide in dieser Region des Spektrums breite Absorptionsbänder auf, während man im Absorptionsspektrum des Kaliumjodids ein entsprechendes Band nicht aufzufinden vermag. Das Auftreten des Bandes in den erwähnten Fällen geht Hand in Hand mit einem sehr geringen Ionisationsgrad, und sobald das Jodatome Gelegenheit zur Ionisation findet, verschwindet das Band. Diese Tatsache unterstützt die Auffassung, daß das Oxonium-Additionsprodukt stärker absorbiert, als die Ionisationsprodukte, die aus ihm hervorgehen.

Darf dies aber als richtig gelten, so kommen wir zu einer Erklärung für das Verhalten der wäßrigen, wie auch der alkoholischen Lösungen. Da die Vergrößerung der in einer Lösung vorhandenen Wassermenge den Ionisationsgrad erhöhen muß, erscheint es klar, daß je mehr Wasser wir zu einer Lösung hinzufügen, um so relativ schwächer die selektive Absorption werden muß. Andererseits wird, je mehr Alkohol wir zu einer Lösung von Jod in Alkohol hinzugeben, die Wahrscheinlichkeit um so größer werden, daß sich alles vorhandene Jod mit Alkohol zur Oxoniumverbindung vereinigt, und aus diesem Grunde wird, je verdünnter die Lösung ist, um so relativ stärker deren Absorption werden. Diese Erklärung, die in keiner Hinsicht mit den Wäntigschen Schlußfolgerungen im Widerspruch steht, vielmehr im wesentlichen als eine Erweiterung derselben zu

¹⁾ Crymble, Stewart und Wright, B. 43, 1184 [1910].

betrachten ist, scheint sämtliche von uns gemachten Beobachtungen zu umfassen.

Es erschien indessen wünschenswert, die Brauchbarkeit dieser Hypothese noch in anderen Fällen zu erweisen, und im besonderen zu prüfen, ob sie auch dann der Kritik standhielt, wenn das Zufügen von Wasser keine ionisierende Wirkung ausüben konnte. Die von uns für Versuche dieser Art ausgewählte Substanz war das *p*-Nitro-toluol. In alkoholischer Lösung zeigt dieser Nitrokörper die Erscheinung, die wir S. 2820 als »normale Abweichung« vom Beerschen Gesetz definiert haben: Die Absorption nimmt relativ stärker zu, als der fortschreitenden Verdünnung der alkoholischen Lösung entsprechen würde. Wir können dementsprechend die Annahme machen, daß auch in diesem Falle sich eine additionelle Verbindung bildet, und zwar wahrscheinlich durch Vermittlung der Nitrogruppe. Wenn die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt wird, so tritt diese Erscheinung weit weniger deutlich zutage, obgleich sie bis zu einem gewissen Grade immer bestehen bleibt. In diesem Falle wird es wahrscheinlich, daß, da infolge des Vorhandenseins von Wasser der Alkoholgehalt der Lösung geringer wird, weniger Additionsprodukt entsteht, als das Massenwirkungsgesetz erwarten lassen würde. Selbst als die Lösung mit 80 % Wasser vermischt worden war, konnten wir keine Anzeichen für die »abnormale Abweichung« vom Beerschen Gesetz auffinden, und wir schließen hieraus, daß in diesem Falle das Wasser — abgesehen von seiner Wirkung als Verdünnungsmittel — nur einen sehr geringen Einfluß ausübt. Da das *p*-Nitro-toluol keine Ionisation irgend welcher Art erwarten läßt, steht dieses Ergebnis mit unserer Anschauung im Einklang.

Als letzte Probe auf die Richtigkeit unserer Theorie untersuchten wir dann noch das Spektrum des Azobenzols auf dem bereits beschriebenen Wege. In alkoholischen Lösungen zeigt dieser Körper, wie bereits erwähnt wurde, keine Abweichung vom Beerschen Gesetz, und auch beim Verdünnen der Lösung mit Wasser läßt sich kein entgegengesetztes Verhalten feststellen. Es wird hiernach wahrscheinlich, daß das Azobenzol sowohl bei Gegenwart von Alkohol, als auch von Wasser dem Beerschen Gesetz folgt. Da dieser Azokörper eine indifferente Substanz darstellt, von der nicht anzunehmen ist, daß sie mit Alkohol eine additionelle Verbindung eingeht oder durch Wasser ionisiert wird, so hat auch dieses Ergebnis als in Übereinstimmung mit unserer Auffassung stehend zu gelten.

Schlußfolgerungen.

1. Wird Jod in Alkohol gelöst, so nimmt die Licht absorbierende Kraft der Lösung relativ stärker zu, als dem Grade der

fortschreitenden Verdünnung entspricht; wahrscheinlich ist dies auf die Entstehung einer additionellen Verbindung zwischen Jod und Alkohol zurückzuführen.

2. Beim Lösen von Jod in Wasser beobachtet man gerade das Entgegengesetzte: mit zunehmender Verdünnung werden die Lösungen relativ stärker lichtdurchlässig. Diese Erfahrung läßt sich durch die Annahme deuten, daß sich ein Oxoniumderivat bildet, das beim Verdünnen der Lösung ionisiert wird; denn ein ionisierbares Jodatome ruft, wie sich zeigen ließ, praktisch gar keine Absorption hervor, während die Alkyljodide stark selektiv absorbieren.

3. Lösungen von Jod in Gemischen aus Wasser und Alkohol können dadurch lichtdurchlässiger gemacht werden, daß man den Prozentgehalt an Wasser vergrößert, während sie beim Erhöhen des Alkoholgehaltes stärker absorbieren.

4. Wird *p*-Nitro-toluol in Alkohol aufgenommen, so wächst die Absorptionskraft der Lösungen relativ stärker an als dem Grade der Verdünnung entspricht. Auch in diesem Falle ist das Entstehen eines Additionsproduktes möglich. Das Zugeben von Wasser läßt aber hier nur den Einfluß der Verdünnung hervortreten und hat nicht das nunmehr entgegengesetzte Verhalten der Lösung zur Folge, wie man dies beim Jod beobachtet. In diesem Falle ist keine Möglichkeit zur Ionisation gegeben.

5. Azobenzol, das als indifferente Substanz weder zur Bildung von Additionsverbindungen noch zur Ionisation befähigt ist, gehorcht dem Beerschen Gesetz sowohl in alkoholischer, als auch in wäßrig-alkoholischer Lösung.

The Sir Donald Currie Laboratories.

The Queen's University of Belfast.

369. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Dehydro-benzoylessigsäure.

(Eingegangen am 11. Juni 1911.)

In einer unserer früheren Mitteilungen¹⁾ wurde das α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon beschrieben, dessen Konstitution durch den Übergang in das zugehörige Pyridin bewiesen wurde. α, α_1 -Diphenylpyridon selbst ist schon vor längerer Zeit von Feist²⁾ beschrieben worden, er gewann es aus der Dehydro-benzoylessigsäure und Ammoniak. Allein die Eigenschaften unseres Diphenylpyridons stimmen

¹⁾ B. 42, 2021 [1909].

²⁾ B. 23, 3736 [1890].

nicht mit denen überein, die Feist für das seinige angab. Unser Diphenyl-pyridon schmilzt bei 176—178°, ist leicht löslich in heißem Alkohol und in schwachen wäßrigen Ätzkalilösungen; die von Feist beschriebene Verbindung schmilzt bei 267°; in Alkohol und Kalilauge ist sie so gut wie unlöslich. Daß diese Unterschiede durch die Ketoenol-Desmotropie erklärt werden könnten, schien uns wenig wahrscheinlich. Wir sprachen daher schon früher die Vermutung aus, daß die Verbindung von Feist eine andere Struktur besitzen müsse, um so mehr als Feist außer der Stickstoffbestimmung keine anderen experimentellen Beweise für seine Formel angeführt hat; seine Formulierung stützte er vermutlich auf Analogie mit der Dehydracetsäure, welche bekanntlich unter denselben Bedingungen Lutidon liefert.

Die volle Analyse der Verbindung von Feist zeigte nun, daß sie nicht isomer mit unserem Diphenyl- γ -pyridon ist, sondern daß sie eine andere empirische Zusammensetzung hat.

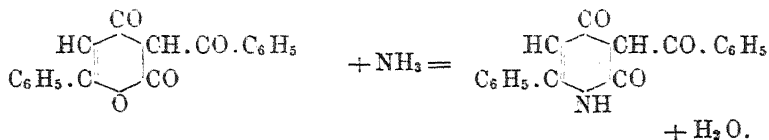
0.1440 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 5.2 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1121 g Sbst.: 4.7 ccm N (21°, 750 mm).

Nach der Formel von Feist:

C₁₇H₁₃NO. Ber. C 82.5, H 5.3, N 5.68.

Gef. » 74.7, » 4.45, » 4.8, 4.7.

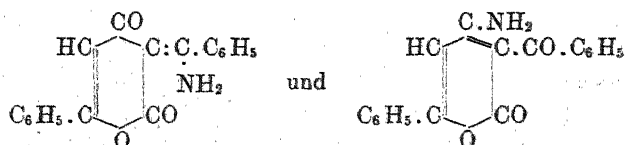
Es lag die Vermutung nahe, daß Ammoniak auf die Dehydro-benzoylessigsäure ohne Isomerisation und Abspaltung von CO₂ eingewirkt hat, die bekanntlich bei der Gewinnung von Lutidon aus der Dehydracetsäure mittels Ammoniak eintritt. Diese noch nicht genügend aufgeklärte Reaktion der Dehydracetsäure äußert sich bei der Dehydro-benzoylessigsäure durch unmittelbare oder vielleicht durch mittelbare Ersetzung eines der Sauerstoffatome durch den Ammoniakrest:



Für diese Verbindung (C₁₈H₁₃O₂N) verlangt die Theorie:

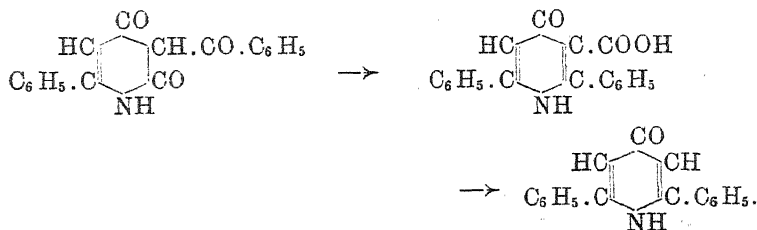
C 74.2, H 4.4, N 4.8,

was mit den Zahlen unserer Analyse übereinstimmt. Außer der von uns angenommenen Formel sind noch zwei weitere zu erwähnen:

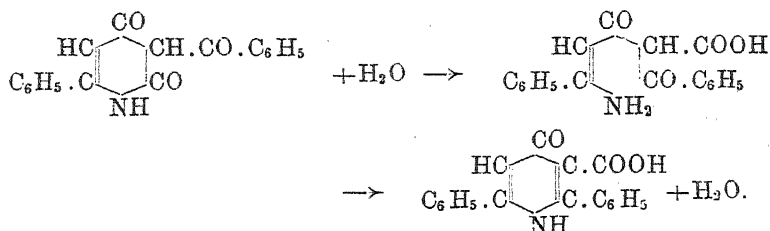


Allein diese Formeln, besonders die zweite, sind sehr wenig wahrscheinlich, da sie nicht imstande sind, die weiter unten beschriebenen Übergänge und die Stabilität der Verbindung zu erklären.

Daß die Verbindung von Feist der von uns aufgestellten Formel entspricht, kann bewiesen werden durch ihren Übergang in die α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon-monocarbonsäure, welche durch Abspaltung von Kohlensäure α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon liefert:



Diese bis jetzt unbekannte Isomerisation der Pyridon-Abkömmlinge ist vielleicht folgendermaßen zu formulieren:



Wenn dieser Isomerisation eine allgemeine Bedeutung zukommt, so müssen unsere Vorstellungen über den Übergang einiger α -Pyron-Verbindungen in die zugehörigen Pyridon-Abkömmlinge geändert werden.

Die neue Säure wird gewonnen durch mehrstündiges Kochen der Verbindung von Feist mit starkem alkoholischem Kali am Rückflußkühler; danach verdunstet man zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt dann durch Mineralsäure die gewünschte Monocarbonsäure aus; sie schmilzt unter Zersetzung bei 243—245°. Die Säure ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, außer Essigsäure. In Ätzkali-, Soda- und Ammoniaklösungen ist sie leicht löslich. Eine Säure von derselben Konstitution hat schon Feist auf einem anderen Wege gewonnen¹⁾. Allein deren Löslichkeitsverhältnisse sind ganz andere. Es ist anzunehmen, daß die Säure von Feist nicht rein war, was er auch selbst zugibt. Aus wäßriger Essigsäure ist die Säure bequem zu

¹⁾ B. 23, 3734 [1890].

krystallisieren, sie wird dabei in schönen, durchsichtigen Krystallen erhalten. Die Säure enthält kein Krystallwasser bzw. Essigsäure. Die Ausbeute an der Säure ist gut.

0.1186 g Sbst.: 5.2 ccm N (22.5°, 760 mm).

$C_{13}H_{13}NO_3$. Ber. N 4.8. Gef. N 4.9.

Die Säure wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. Zur Neutralisation von 0.1080 g waren 3.7 ccm erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer einbasischen Säure 3.7 ccm erforderlich.

Das Barium-Salz erhält man beim Auflösen der Säure in Barytwasser, den Überschuß an Baryt entfernt man durch Kohlensäure. Die Lösung wird dann bis auf ein kleines Volumen verdampft, beim Erkalten fällt das gesuchte Salz aus.

0.1560 g Sbst. (getrocknet bis zum konstanten Gewicht): 0.0508 g $BaSO_4$.

$(C_{13}H_{12}NO_3)_2Ba$. Ber. Ba 19.14. Gef. Ba 19.1.

Die Diphenyl-pyridon-monocarbonsäure liefert beim Erhitzen auf 245° unter Kohlensäure-Entwicklung wie gemäß unserer Formel zu erwarten war, das Diphenyl-pyridon (Schmp. 176—178°). Salzsäures Salz: Schmp. 249—253°. Aus letzterem wurde noch ein Chloroplatinat gewonnen; es schmilzt unter Zersetzung bei 218—221°.

0.1342 g Sbst.: 0.0287 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.3.

Alle beschriebenen Tatsachen stimmen mit unseren früher gefundenen vollständig überein und bezeugen vortrefflich die Richtigkeit der von uns angenommenen Formel für die Verbindung von Feist, die man danach Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure nennen kann.

Beim Erhitzen der Verbindung von Feist mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhält man in sehr guter Ausbeute das salzsaure Salz des α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridons (Schmp. 249—253°). Ammoniak liefert die Base, Diphenyl-pyridon, welche bei 176—178° schmilzt.

0.1173 g Sbst.: 5.9 ccm N (21.8°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.68. Gef. N 5.67.

Außerdem wurde noch aus dem salzsauren Salz ein Chloroplatinat bereitet, welches wiederum bei 218—221° schmolz.

0.1091 g Sbst.: 0.0230 g Pt.

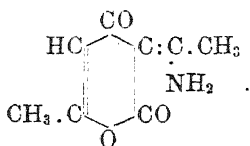
$(C_{17}H_{13}NO, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.08.

Die Reaktion der Verbindung von Feist mit der Salzsäure ist gemäß dem Vorhergesagten so zu verstehen, daß zuerst eine Isome-

risation stattfindet, wobei sich die Monocarbonsäure bildet. Diese aber spaltet sogleich Kohlensäure ab und liefert das α, α_1 -Diphenyl- γ -pyridon bezw. sein salzsaures Salz.

Für die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure mit Ammoniak braucht man nicht solche energischen Bedingungen, wie sie Feist angibt, anzuwenden, sie vollzieht sich schon bei Zimmertemperatur. Dehydro-benzoylessigsäure wird im alkoholischen Ammoniak gelöst. Nach 2—3 Tagen scheidet sich dann die Verbindung von Feist teilweise aus.

Dehydracetsäure liefert mit alkoholischem Ammoniak nach 2—3 Tagen ein Amid, das von Oppenheim und Precht beschrieben ist¹⁾. Letzteres ist unbeständig: es zersetzt sich leicht durch Säuren und Basen in die Ausgangskomponenten. Wir sehen also, daß bei ganz analogen Bedingungen sich die Dehydro-benzoylessigsäure gegen Ammoniak ganz anders verhält, was, wie uns scheint, durch die Phenylgruppe hervorgerufen wird. Die Verschiedenheit der Eigenschaften der Verbindung von Feist und des unbeständigen Amids der Dehydracetsäure wird gut durch unsere Lactamformel der ersteren und durch die allgemein bekannte Formel des letzteren erklärt, in welcher der Sauerstoff der Seitenkette durch den Ammoniakrest ersetzt ist:



Weitere Untersuchungen, besonders das Studium der Wirkung verschiedener Amine auf die Dehydro-benzoylessigsäure, sind im Gange.

Odessa, Universität.

¹⁾ B. 9, 1100 [1876]; siehe auch Collie und Meyer, Soc. 63, 128 [1893].

370. Siegfried Hilpert und Theodor Dieckmann: Zur Kenntnis der ferromagnetischen Verbindungen des Mangans mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

[Aus d. Anorgan. u. eisenhüttenmänn. Labor. d. Techn. Hochschule z. Berlin.]
(Eingegangen am 12. August 1911; vorgetragen in der Sitzung am 24. Juli von Hrn. Hilpert.)

Alle ferromagnetischen Substanzen zeigen die Eigenschaft, daß die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen über eine bestimmte Temperatur hinaus vollständig verschwindet und beim Abkühlen wieder zurückkehrt. Es handelt sich dabei nicht um einen auf Moleküländerungen basierenden Modifikationswechsel, sondern um ein rein physikalisches Phänomen, das einen keineswegs scharf diskontinuierlichen Charakter trägt¹⁾. So wird Eisen über 750° unmagnetisch, Nickel über 320°, Kobalt dagegen erst über 1100°.

Bei den bisher in dieser Hinsicht untersuchten ferromagnetischen Manganlegierungen zeigten sich sehr komplizierte Verhältnisse, indem die Lage der kritischen Temperaturen stark abhängig war von der Vorbehandlung des Materials, so daß man bestimmtere Schlüsse nur schwer ziehen konnte. Das erscheint auch keineswegs verwunderlich, wenn man in Betracht zieht, daß oft ternäre und quaternäre Systeme zur Untersuchung gelangt sind, während sogar schon die binären Systeme, z. B. bei den Legierungen des Eisens, Schwierigkeiten machen.

Eine notwendige Vorbedingung besteht in der Verwendung möglichst einfacher und reiner chemischer Verbindungen, und hier boten die Verbindungen des Mangans mit den Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems (P, As, Sb, Bi) eine gewisse Aussicht auf weitere Aufklärung²⁾. Von diesen hatten wir das Arsenid $MnAs$ bereits untersucht³⁾. Ferner war von Williams⁴⁾ festgestellt, daß die Manganantimonlegierung von der Zusammensetzung $MnSb$ während des Abkühlens zwischen 330 und 320° magnetisch wird.

Die analogen Verbindungen mit Phosphor und Wismut⁵⁾ sind bisher noch nicht beschrieben worden. Sämtliche Substanzen haben wir

¹⁾ Vergl. über die Erscheinungen beim Eisen: S. Hilpert, Z. El. Ch. 16, 390 [1910].

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist eine Arbeit von Wedekind und Veit »über einige weitere ferromagnetische Verbindungen des Mangans« erschienen (B. 44, 2663 [1911]), die sich lediglich mit dem Auftreten der ferromagnetischen Eigenschaften überhaupt, nicht aber mit ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, beschäftigt.

³⁾ B. 44, 2378 [1911]. ⁴⁾ Z. a. Ch. 55, 6 [1907].

⁵⁾ Über das Bismutid liegen nur kurze Notizen von Wedekind vor, dahingehend, daß es schwer herzustellen und ferromagnetisch ist. Vergl. Ber. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 4, 412 und B. 44, 2665 [1911].

nach neuen Methoden hergestellt: das Phosphid aus Mangan und Phosphor im Druckrohr bei 600°, Antimonid und Bismutid auf dem Umweg über die Amalgame, um zu hohe Temperaturen bei der Darstellung zu vermeiden.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften an den erhaltenen Produkten ergab sich nun, daß sich die Temperaturen, bei welchen die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen verschwindet, in derselben Reihe ordnen, wie die Atomgewichte der mit dem Mangan verbundenen Elemente. Es ist dies aus der folgenden Zusammenstellung¹⁾ ersichtlich:

MnP	18— 26°
MnAs	40— 45°
MnSb	320—330°
MnBi	360—380°

Die kritische Temperatur des Phosphids liegt so günstig, daß mit ihm ein sehr geeigneter Vorlesungsversuch ausgeführt werden kann, um die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Temperatur zu demonstrieren. Das pulverförmige, in einem Reagenzrohre befindliche Material wird zunächst mit der Hand angewärmt, worauf es sich mit einem starken Hufeisenmagneten an der Wandung nicht mehr hochziehen läßt; dies tritt sofort ein, wenn das Rohr kurz in kaltem Wasser gekühlt wird. Durch einen Projektionsapparat läßt sich der Versuch leicht auch einem größeren Auditorium sichtbar machen.

Beachtenswert ist die Tatsache, daß Phosphid und Arsenid aus dem ferromagnetischen in einen stark paramagnetischen Zustand übergehen, so daß sie auch über der kritischen Temperatur durch einen starken Elektromagneten angezogen werden. Verglichen sind die Substanzen auf einen Zustand, bei dem in einem Feld von 400 cgs die Permeabilität ballistisch nicht mehr gemessen werden kann. Es sollen hierüber jedoch noch genaue quantitative Bestimmungen gemacht werden. Das Gebiet über der kritischen Temperatur ist besonders in physikalischer Hinsicht interessant, so daß hier jetzt experimentelle Untersuchungen ohne größere Schwierigkeiten durchgeführt werden können.

Die absoluten Größen der Magnetisierbarkeiten sind von uns bisher nicht gemessen worden. Bisher liegen nur Bestimmungen vor, die Wedekind am Antimonid²⁾ und an Phosphiden ausgeführt hat. Dieses sowohl wie das Bismutid sollen auf magnetooptischem Wege untersucht

¹⁾ Beim Abkühlen findet eine Temperaturhysteresis statt, die beim Bismutid 20°, bei den anderen etwa 5—10° beträgt.

²⁾ Ph. Ch. 66, 614 ff. [1909].

werden. Nach vorläufiger Schätzung ist das Antimonid am stärksten magnetisch. Es folgen Arsenid, Phosphid und Bismutid.

Experimentelles.

Manganphosphid¹⁾. Die Darstellung des Phosphids erfolgte in derselben Weise, wie sie für das Arsenid beschrieben ist. Mangan (aus Amalgam) wurde mit rotem Phosphor²⁾ im evakuierten und zugeschmolzenen Rohr 10—20 Stunden auf 600° erhitzt, das Produkt mit 10-proz. Salzsäure ausgezogen, ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Mangan vermag viel mehr Phosphor aufzunehmen, als der Formel MnP entspricht (anscheinend MnP_2), und bei sorgfältiger Reinigung besaß das Reaktionsprodukt eine Zusammensetzung entsprechend dem Verhältnis der angewandten Ausgangsmaterialien. Es wurden dargestellt Phosphide mit 36.1% P (Theorie für MnP), 40% und ein Produkt von annähernd der Formel MnP_2 . Die kritische Temperatur des Ferromagnetismus³⁾ wurde durch Änderungen der Zusammensetzung nicht verschoben, nur nahm die Magnetisierbarkeit mit steigendem Phosphorgehalt ab. Dieselbe Erscheinung findet sich in dieser ganzen Reihe von Manganverbindungen, so daß sich also der Einfluß des Atomgewichts nicht nur bei den Verbindungen des hier besprochenen Typus MnP zeigt.

Die Manganphosphide bilden geruchlose schwarze Pulver, die beim Erhitzen an der Luft ähnlich wie Phosphor verbrennen und ferromagnetische, schwarze Oxydationsprodukte geben. Sie lösen sich nicht in heißer Salzsäure, auch nicht in konzentrierter, wohl aber in verdünnter Salpetersäure.

Manganantimonid. Ob das Manganantimonid $MnSb$ eine chemische Verbindung ist oder nicht, ist noch eine strittige Frage. Während Wedekind nach Darstellung auf aluminothermischem Wege und Reinigung ein Produkt dieser Zusammensetzung erhielt, streitet Williams⁴⁾ auf Grund eines Schmelzdiagramms die Existenz einer chemischen Verbindung ab. Zunächst läßt sich die Verbindung wohl in das Schmelzdiagramm hineininterpretieren; denn jedenfalls krystallisiert die entsprechende Legierung wie eine einheitliche Verbindung. Nun haben wir die Existenz der chemischen Verbindung $MnAs$ sicher festgestellt, und bei der sonstigen chemischen Analogie zwischen Arsen und Antimon ist das Bestehen der analogen Verbindung $MnSb$ zu

¹⁾ Eine eingehendere Besprechung über Darstellung und Eigenschaften der Phosphide (MnP bis MnP_2) soll demnächst veröffentlicht werden.

²⁾ Der käufliche rote Phosphor muß hierzu sorgfältig gereinigt werden.

³⁾ Ballistisch und mit einem Stabmagneten bestimmt.

⁴⁾ l. c.

sehr wahrscheinlich, als daß die beim Auftreten von Mischkrystallen chemisch wenig sicheren Ergebnisse eines Schmelzdiagramms einen durchschlagenden Gegenbeweis bilden könnten. Dafür spricht auch die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien (Rückstandsanalyse).

Die Darstellung des Materials führten wir auf anderem Wege durch. Um reines Material zu erhalten, wandten wir auch hier aus Amalgam dargestelltes Mangan an, das aber wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit nur schwer auf die erforderlichen hohen Temperaturen erhitzt werden kann. Wir griffen daher zu einer Methode, welche auch sonst angewandt wird, nämlich die Reaktion in einem gemeinsamen Lösungsmittel durchzuführen und so den Schmelzpunkt zu erniedrigen. Hier erwies sich Quecksilber als geeignet.

Elektrolytisch hergestelltes Manganamalgam von genau bekanntem Gehalt wurde mit der berechneten Menge gepulverten Antimons gemischt und dann in einem knieförmig gebogenen Rohr aus Jenaer Glas in reinem Wasserstoff zum Sieden des Quecksilbers erhitzt. Als vollständige Lösung eingetreten war, wurde das Quecksilber abdestilliert und das Produkt unter Wasserstoff umgeschmolzen.

Die Bestimmung der kritischen Temperatur des Ferromagnetismus geschah in folgender Weise: die gepulverte Substanz wurde in einem Glasrohr in Wasserstoff-Atmosphäre eingeschmolzen und dann in dem in einem Jenaer Reagensrohr befindlichen Heizbade (gleiche Teile Kalium- und Natriumnitrat) zwischen den Polen eines Elektromagneten erhitzt. So lange die Substanz ferromagnetisch war, klebte sie an den Wandungen des Rohres in der Höhe der Kraftlinien, und sie fiel herab, sobald die kritische Temperatur überschritten wurde (330°). Beim Abkühlen kroch die Substanz dann wieder hoch (320°)¹⁾. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Das Antimonid ist in gepulvertem Zustande grau und verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung schwarzer, unmagnetischer Substanzen. In Salzsäure löst es sich erst in der Hitze, leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure.

Manganbismutid.

Die Substanz wurde in derselben Weise dargestellt, wie oben für das Antimonid beschrieben ist. Speziell für diesen Fall ist der Umweg über das Amalgam sehr vorteilhaft, da beide Metalle in reinem Zustande wegen ihres verschiedenen Schmelzpunkts sich nur schwer legieren. Wir erhielten einen vollständig durchgeschmolzenen einheit-

¹⁾ Diese Temperaturen stimmen mit den von Williams aufgefundenen überein.

lichen Regulus von silberweißer Farbe, der jedoch an der Luft nach längerem Liegen dunkel wurde. Die kritische Temperatur des Ferromagnetismus wurde bestimmt, wie beim Antimonid beschrieben ist (380°). Die chemischen Eigenschaften bezüglich des Erhitzens an der Luft und der Löslichkeit in Säuren entsprechen denen des Antimonids.

371. Carl Bülow und Herm. Göller:

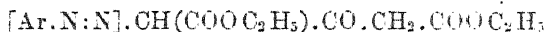
Über [Arylamin-azo]-acetondicarbonsäureester und deren stellungsisomere Kondensationsprodukte mit Hydrazinen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Vor 20 Jahren haben v. Pechmann und Jenisch¹⁾ Diazobenzol auf Aceton-dicarbonsäure einwirken lassen und dabei, unter Abspaltung der beiden Carboxylgruppen, einen Körper erhalten, dem sie den Namen »Dibenzol-azoacetone« und die Formel $[C_6H_5.N:N].CH_2.CO.CH_2.[N:N.C_6H_5]$ geben. Als später v. Pechmann und Vanino²⁾ dieselbe Substanz genauer untersuchten, fanden sie, daß sich die Verbindung acetylieren läßt. Deshalb sei die Azoformel zu verwerfen und zu ersetzen durch den Ausdruck $[C_6H_5.NH.N]:CH.CO.CH:[N.NH.C_6H_5]$. Aus der Ketodicarbonsäure bilde sich also auf diesem Wege das Dihydrazon des Mesoxalaldehyds.

10 Jahre später übertrugen Bülow und Höpfner³⁾ die Kupplungsreaktion auf den Aceton-dicarbonsäureester. Sie entdeckten, daß sein Zusammenschluß mit Diazoniumsalzen in monomolekularen Mengen und ohne irgend welche Aufspaltung des aliphatischen Komponenten erfolgt. Es entstehen auf diesem Wege Repräsentanten einer neuen Ordnung von Verbindungen, die wir als [Arylamin-azo]-acetone-dicarbonsäureester von der Zusammensetzung:



anzusehen haben.

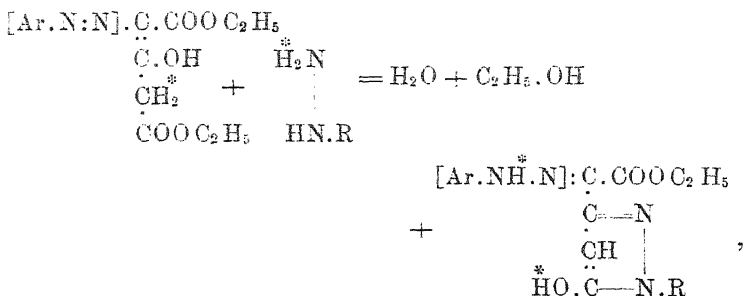
Von den beiden Carbäthoxylgruppen ist die von dem Azorest entferntest sitzende die labilere; denn sie wird schon durch Kochen mit destilliertem Wasser abgespalten. Dadurch erhält man die bekannten [Arylamin-azo]-acetessigester-Kombinationen. Im Einklang

¹⁾ v. Pechmann und Jenisch, B. 24, 3255 [1891].

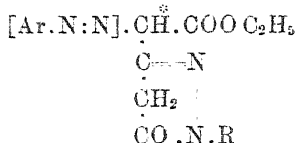
²⁾ v. Pechmann und Vanino, B. 25, 3190 [1892].

³⁾ Bülow und Höpfner, B. 34, 71 [1901].

mit dieser Tatsache steht die Kondensationsreaktion des [Arylamin-azo]-aceton-dicarbonsäureesters mit Hydrazin und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung: Aus dem aromatisch-aliphatischen Ortho-oxyazofarbstoff und der erstgenannten Base bilden sich im Sinne der Gleichung:



d. h. unter Austritt von Wasser und Alkohol und gleichzeitiger Verschiebung von Wasserstoffatomen: 3-[Glyoxylsäureester-arylhydrazon]-5-hydroxy-pyrazolone. Die bei diesem Prozeß intermediär entstehende Azoverbindung:

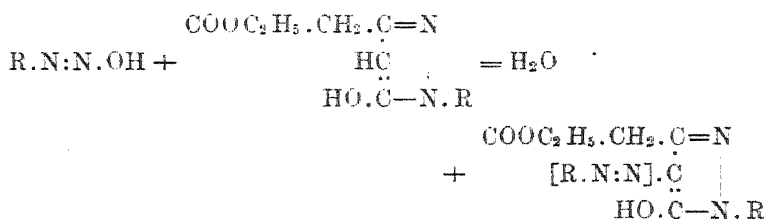


lagert sich dabei folgendermaßen um: Weil das aktive, am α -Kohlenstoffatom des aliphatischen Restes hängende Wasserstoffatom * an keinen benachbarten Carbonylsauerstoff wandern kann, so wird — gleichwie aus Diazobenzol und Malonsäureester Mesoxalsäureester-phenylhydrazon entsteht — der [Arylamin-azo]-essigester-Rest zur Glyoxylsäureester-[arylhydrazon]-Gruppe: $[\text{Ar.NH.N}]:\text{C.COO C}_2\text{H}_5$; denn die der Formel entsprechenden Phenyl- und *o*-Alkylphenylverbindungen geben in konzentriert-schwefelsaurer Lösung, nach Zusatz von Eisenchlorid — ganz wie die gleichartigen Mesoxalsäureester-phenylhydrazone — in ausgezeichneter Weise die Bülow'sche Reaktion.

Außerdem lösen sich die Kondensationsprodukte mit Leichtigkeit in schwachen Ätzlauge und in verwässertem Piperidin und werden daraus durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure gefällt. Das deutet auf den phenolischen Charakter des heterocyclischen Ringes. Demnach ist auch hier, unter Berücksichtigung der Arbeiten von

Michaelis, Auwers¹⁾ und Bülow²⁾. Wanderung des γ -Wasserstoffatoms zum benachbarten Sauerstoff anzunehmen. Das Endprodukt der Reaktion zwischen [Arylamin-azo]-acetondicarbonsäureester und Hydrazinen sind also 3-[Glyoxylsäureester-arylhydrazon]-5-hydroxy-pyrazole, in denen das Inidwasserstoffatom des Heteroringes durch Kohlenwasserstoff-, eventuell auch durch Acylreste — wie eine in Gang befindliche Untersuchung erweisen soll — ersetzt werden kann. Außerdem aber ist noch das Wasserstoffatom des Kohlenstoffes 4 bemerkenswert reaktionsfähig.

Mit den 3-[Glyoxylsäureester-arylhydrazon]-5-hydroxy-pyrazolen sind die 3-Essigsäureester-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazole stellungsisomer. Wir gelangten zu ihnen auf anderem Wege als Bülow und Höpfer³⁾, indem wir von dem bekannten »1-Phenyl-3-essigester-5-pyrazolon«⁴⁾ und dem »3-Essigsäureester-5-pyrazolon«⁵⁾ ausgingen und diese Verbindungen, welche wir als heterocyclische Phenole auffassen, mit Diazoniumsalzen der Gleichung:



gemäß zu heterocyclischen α -Oxyazofarbstoffen, den 1-(Aryl)-3-essigester-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazolen, zusammenlegten.

Ihre Konstitution bewiesen wir, wie jene Forscher, einwandfrei dadurch, daß wir sie zuerst durch Verseifung in die entsprechenden 1-(Aryl)-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazol-3-essigsäuren überführten. Aus ihnen läßt sich dann durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlendioxyd abspalten. Die auf diese Weise entstehenden Produkte sind identisch mit den aus [Arylamin-azo]-acetessigester und Hydrazinen gewonnenen »3-Methyl-4-

¹⁾ K. Auwers, A. 378, 210 [1910].

²⁾ Bülow und Haas, B. 43, 2647 [1910]; Bülow und Hecking, B. 44, 468 [1911].

³⁾ Bülow und Höpfer, B. 34, 84 [1901].

⁴⁾ v. Pechmann, A. 261, 170 [1891].

⁵⁾ Curtius und Kufferath, J. pr. [2] 64, 338 [1901].

[arylamin-azo]-5-pyrazolonen«. Daraus folgt direkt, daß bei dieser Reaktion die Diazoniumgruppe in den »Pyrazolonkern« eingreift und indirekt, daß in den isomeren gelben Körpern der Hydrazorest an der aliphatischen Seitenkette hängt.

Experimenteller Teil.

[Anilin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester.

Läßt man langsam die aus 4.65 g Anilin, 25 ccm Salzsäure und 3.5 g Natriumnitrit hergestellte Phenylidiazoniumchloridlösung einlaufen in das stark abgekühlte Gemisch von 11 g Aceton-dicarbonsäureester¹⁾ und 34 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol plus 60 g Wasser, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung des Kombinationsprodukts in Form eines dunkelroten Öls. Gießt man dann die Reaktionsflüssigkeit — damit noch Alkohol verdunsten kann — in einen offenen Scheidetrichter und läßt sie bei Sommertemperatur drei Tage lang stehen, so kann man die ölig abgeschiedene Azokombination leicht von der verdünnt alkoholisch-essigsäuren Mutterlauge trennen. Zur Reinigung nimmt man das Präparat in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mittels entwässertem Natriumsulfat und verjagt das Lösungsmittel auf dem Dampfbade. Den hinterbleibenden Rest läßt man im scharf evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Der Rückstand erstarrt nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse, die man auf Tonteller streicht. Ausbeute 13.1 g = 86 % der Theorie. Zur Reinigung für die Analyse wird der rohe [Anilin-azo]-acetondicarbonsäureester aus geeignet verdünntem Alkohol, besser noch aus Ligroin (2:100), umkrystallisiert, wobei man mit einer kleinen Menge des obigen ersten Präparats impft.

Der Ester schmilzt bei 48.5°, bildet große, gelbe, durchscheinende Krystalle, löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen, organischen Solvenzien, schwieriger in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Von kalter, verdünnter Natronlauge wird er langsam aufgenommen und aus der filtrierten, gelben Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, zunächst in öliger Form, wieder ausgeschieden.

0.1305 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 739 mm).

C₁₅H₁₃O₅N₂ (306). Ber. C 58.82, H 5.88, N 9.15.

Gef. » 58.60, » 6.01, » 9.15.

¹⁾ Verbesserte Vorschrift für die Darstellung des Acetondicarbonsäureesters: Hermann Göller, Inaug.-Dissert., Tübingen 1910.

[*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester.

Man kuppelt nach bekannter Methode die aus 5.35 g reinstem *o*-Toluidin mittels 25 cem Salzsäure und 3.5 g Natriumnitrit hergestellte Diazoniumsalzlösung mit 11 g Acetondicarbonsäure-ester, gelöst in einer Mischung von 250 cem Alkohol, 34 g Natriumacetat und 60 cem Wasser. Sollte dabei zum Schluß eine milchige Trübung eintreten, so ist sie sofort durch Alkoholzusatz aufzuheben. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich schnell intensiv gelb; dann beginnt die Abscheidung des Kombinationsproduktes in feinen, gelben Nadeln.

Man nutschtsie ab und wäscht sie, zur Entfernung anorganischer Salze, zuerst mit 50-proz. Alkohol, dann mit Wasser. Das Präparat wird im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 15 g = 94 % der Theorie.

Der aus verdünntem Spiritus umkrystallisierte [*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester schmilzt, langsam erhitzt, bei 80—85° und zersetzt sich bei 195°. Er bildet kurze, derbe, kanariengelbe Prismen, die sich in den meist-gebräuchlichen, organischen Solvenzien leicht lösen, schwieriger nur in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

0.1650 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 10.75 cem N (18°, 732 mm).

C₁₆H₂₀O₅N₂. Ber. C 60.00, H 6.30, N 8.70.
Gef. » 59.75, » 6.34, » 8.96.

[*p*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester bildet sich mut. mut. wie das stellungisomere Orthoderivat. Das sich ausscheidende »Rohprodukt« ist analysenrein. Ausbeute 14.3 g = 90% der Theorie. Wird es aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man citronengelbe, aus Eisessig mehr orange gefärbte, derbe, prismatische Nadeln. Beide schmelzen bei 81—81.5° und verhalten sich gegen Lösungsmittel wie der *o*-Toluidin-azo-ester.

Analyse: a) des »Rohproduktes«: 0.1393 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — b) des gelborangen Präparates: 0.1416 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — c) des citronengelben Körpers: 0.1195 g Sbst.: 0.2640 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 12 cem N (17°, 734 mm).

C₁₆H₂₀O₅N₂. Ber. C 60.00, H 6.30, N 8.70.
Gef. » 59.67, 60.09, 60.25, » 6.43, 6.60, 6.60, » 8.95.

[*m*-Xylidin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester, aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, schmilzt bei 71—72°. Er löst sich in den gebräuchlichen, organischen Solvenzien leicht auf, etwas schwieriger in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Aus den verdünnt-alkalischen und piperidinigen Lösungen fällt Kohlensäure die acide Kombination unverändert aus.

0.1730 g Sbst.: 0.3825 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 12 cem N (19°, 736 mm).

$C_{17}H_{22}O_3N_2$. Ber. C 61.07, H 6.63, N 8.40.
 Gef. » 60.30, » 6.59, » 8.51.

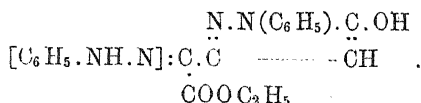
[Anthranilsäure-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester.

Aus 7.85 g Anthranilsäure und 11 g Acetondicarbonsäureester erhält man nur 12.3 g des Kupplungsprodukts = 70% der Theorie. Umkrystallisiert aus Alkohol, bildet es gelblich-weiße Büschel feiner Nadeln, die ohne Zersetzung bei 145–146° schmelzen, sich leicht in Aceton und Eisessig, nicht so gut in Chloroform, schlechter in Äther und wenig in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff lösen. Die hellgelben Solutionen sind insgesamt farbschwach.

0.1052 g Sbst.: 0.2110 g CO_2 , 0.0532 g H_2O . — 0.1485 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{16}H_{18}O_7N_2$. Ber. C 54.80, H 5.40, N 8.00.
 Gef. » 55.20, » 5.60, » 8.30.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-
 5-hydroxy-pyrazol,



Versetzt man die kalte Lösung von 4 g [Anilin-azo]-acetondicarbonsäure-ester in 25 ccm Eisessig mit 1.4 g Phenylhydrazin, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung rasch tief orangerot. Im Laufe eines halben Tages fällt das gelbe, krystallinische 5-Oxypyrazol aus. Es wird abgenutscht, mit verdünntem Eisessig gewaschen und im Exsiccator über Ätzalkali getrocknet. Das Filtrat setzt nach längerem Stehenlassen nochmals gewisse Mengen desselben allerdings etwas tiefer gefärbten Körpers ab. Gesamtausbeute 3.7 g = 81% der Theorie. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so gewinnt man es in hellgelben spießigen Nadeln, die ohne Zersetzung bei 137–138° schmelzen.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform und Essigester, gut in Äther, Alkohol, Benzol und siedendem Eisessig, schwer in Ligroin, kaum merklich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung auf; die gelb gefärbte Lösung wird durch Zusatz von etwas Eisenchlorid intensiv grünblau. Kaltes Pyridin löst das Pyrazol sehr leicht auf; beim Verwässern scheidet es sich zunächst milchig, dann fadig-krystallinisch ab. Verdünnte Kalilauge und stark verdünntes Piperidin lösen die Verbindung erst beim Erwärmen. Kühlt man dann die schwach hellgelbe Flüssigkeit sofort

ab und leitet genügend Kohlensäure ein, so fällt die Substanz wieder milchig aus. In kaltem, reinem Piperidin löst sie sich spielend leicht; beim Verdünnen dieser Solution erfolgt keine Ausscheidung; man muß zu dem Zwecke ansäuern.

0.1203 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃N₄. Ber. C 65.14, H 5.14.

Gef. » 65.06, » 5.18.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-*o*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol entsteht auf analoge Weise aus 1.3 g Phenylhydrazin und 4 g [*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester. Krystallisiert man die Kombination aus Alkohol um, so erhält man hellgelbe, leichte Nadeln, die unter Schwarzbraunfärbung bei 171° schmelzen und sich lösen wie das entsprechende Phenylhydrazinderivat. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit trüb-braungelber Farbe auf; wenig festes Eisenchlorid macht sie grünblau.

0.1048 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.1037 g Sbst.: 14 ccm N (17°, 737 mm).

C₂₀H₂₀O₃N₄. Ber. C 65.87, H 5.54, N 15.40.

Gef. » 65.97, » 6.05, » 15.40.

Ebenso gewinnt man 1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-*p*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol in einer Ausbeute von 98 % der Theorie. Es bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, leichte, citronengelbe Nadelbüschel, die unter Dunkelfärbung bei 170—171° schmelzen. Ihre klar-bräunlich-gelbe, konzentriert-schwefelsaure Solution wird durch Eisenchlorid nicht grünblau.

0.1305 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 734 mm).

C₂₀H₂₀O₃N₄. Ber. C 65.87, H 5.54, N 15.4.

Gef. » 66.04, » 6.00, » 15.7.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-*m*-xylylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol.

Aus 4 g [*m*-Xylidin-azo]-acetondicarbonsäureester und 1.5 g Phenylhydrazin erhält man 3.5 g des Pyrazolderivates. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es citronengelbe, stark elektrische Nadeln, die bei 151° schmelzen. Das Präparat löst sich sehr leicht in siedendem Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Schwefel- und Tetrachlor-kohlenstoff und zerfließt geradezu in Pyridin.

0.1843 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 737 mm).

C₂₁H₂₂O₃N₄. Ber. C 66.6, H 5.8, N 14.8.

Gef. » 66.30, » 5.83, » 14.8.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-phenylhydrazon-*o*-carbonsäure}-5-hydroxy-pyrazol bildet, aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, hellgelbe Nadelchen, die bei 218—219° unter Gasentwicklung und Schwarzbraunfärbung schmelzen. Es löst sich verhältnismäßig gut in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, nur wenig in Äther, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroin und Wasser, leicht in schwacher Bicarbonatlauge und in verdünntem Pyridin. Kohlensäure, in die letztgenannten Lösungen eingeleitet, ruft nur opalisierende Trübung hervor; Essigsäure fällt die Carbonsäure aus.

0.1037 g Sbst.: 0.2315 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.0912 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 735 mm).

C₂₀H₁₈O₅N₄. Ber. C 60.9, H 4.6, N 14.2.
Gef. » 60.8, » 5.04, » 14.1.

3-{Glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol.

Läßt man die Mischung von 4 g [Anilin-azo]-acetondicarbonsäureester in 20 ccm Eisessig mit 1.2 g 60-prozentigen Hydrazinhydrat zwei Tage lang stehen, so hat sich das Kondensationsprodukt in Form eines gelben Niederschlages abgesetzt. Die Ausbeute des abgenutzten, gewaschenen und getrockneten Körpers ist gleich 2.8 g oder 80% der Theorie. Krystallisiert man ihn aus Alkohol um, so erhält man hellgelbe, derbe Nadeln, die bei 170—171° zu einem dunkelbraunen Öl schmelzen.

3-{Glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, leicht in Äther und Eisessig, schwierig in Benzol und kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Von verdünnten Alkalien wird es viel schneller als sein 1-phenyliertes Homologes aufgenommen, wahrscheinlich der im Molekül vorhandenen sauren Imidgruppe wegen, jedoch daraus durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Daß der saure Charakter der Verbindung nur schwach ausgeprägt ist, geht aus dem Verhalten ihrer Lösung in Pyridin hervor: sie löst sich in der reinen Base mit besonderer Leichtigkeit, fällt aber beim Verwässern als milchige Trübung wieder aus. Nicht so die Solution in Piperidin; aus ihr bringt erst Kohlensäure das Gelöste zur Abscheidung. Die gelbe konzentriert-schwefelsaure Lösung färbt sich durch Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid besonders schön grünblau.

0.1075 g Sbst.: 0.2255 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₃H₁₄O₃N₄ (274). Ber. C 57.0, H 5.1, N 20.4.
Gef. » 57.21, » 5.67, » 20.3.

3-{Glyoxylsäureester-*o*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol.

Aus 4 g [*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester und 1.2 g 60-prozentigem Hydrazin in 22 ccm Eisessig scheiden sich 3.2 g = 73% der Theorie des Kuppelungsproduktes ab. Krystallisiert man es aus Alkohol um, so erhält man citronengelbe Nadelbüschel, die bei 162° schmelzen. In seinen Eigenschaften stimmt das *o*-Toluidinderivat im großen und ganzen mit dem Anilinabkömmling überein. Die braungelbe, konzentriert-schwefelsaure Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid grünlichblau.

Für die Analyse muß die Verbindung im Toluolbade getrocknet werden.

0.1458 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₃N₄. Ber. C 58.27, H 5.60.

Gef. » 58.07, » 5.66.

Das stellungsisomere 3-{Glyoxylsäureester-*p*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol krystallisiert aus siedendem Alkohol in tiefgelben, derben Klötzen mit glänzenden Seitenflächen. Es schmilzt unter Blasenbildung bei 180—181°. Es ist recht leicht löslich in Aceton, Chloroform, siedendem Amylalkohol, Oxal- und Essigester, etwas weniger in Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig, sehr schlecht in Schwefelkohlenstoff und kaum in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Die gelben ätzalkalischen und piperidinigen Lösungen lassen sich beliebig verdünnen.

0.1093 g Sbst.: 0.2327 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 731 mm).

C₁₄H₁₆O₃N₄. Ber. C 58.27, H 5.60, N 19.48.

Gef. » 58.05, » 6.10, » 19.7.

3-{Glyoxylsäureester-*m*-xylylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol krystallisiert aus Alkohol in rein grünlichgelben, elektrischen Nadelchen. Sie schmelzen unter totaler Zersetzung und Schwarzbraunfärbung bei 207—208° und lösen sich besonders gut in Pyridin. Verwässert man derartige Solutionen bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich im Laufe einiger Stunden die Kombination in derben, glänzenden Nadeln aus.

0.1045 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 733 mm).

C₁₅H₁₄O₃N₄. Ber. C 59.6, H 6.—, N 18.54.

Gef. » 59.5, » 6.37, » 18.7.

3-{Glyoxylsäureester-phenylhydrazon-*o*-carbonsäure}-5-hydroxy-pyrazol.

Aus 4 g [*o*-Amidobenzoessäure-azo]-acetondicarbonsäureester und 1.3 g 60-proz. Hydrazinhydrat gewinnt man 2.5 g = 75% der Theorie

des Pyrazols. Um es umzukrystallisieren, gebraucht man 170 ccm Eisessig. Die Kryställchen färben sich von 235° an immer dunkler und zersetzen sich unter lebhafter Gasentwicklung bei 255°.

Das Präparat löst sich in Eisessig, schwerer in Alkoholen, Oxalsäureester und Aceton, kaum in Äther, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroin, Schwefel- und Tetrachlor-kohlenstoff und in Wasser, besonders leicht indessen in Pyridin. Aus der verwässerten klaren Flüssigkeit wird das Gelöste nicht durch Kohlensäure, jedoch durch Essigsäure abgeschieden. Die konzentriert-schwefelsaure Solution des Pyrazolabkömmlings ist rein gelb. Sie wird durch Eisenchlorid nicht wesentlich, nur nach schmutzig-gelbgrün hin verfärbt.

0.1110 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 736 mm).

C₁₄H₁₄O₃N₄. Ber. C 52.82, H 4.40, N 17.6.

Gef. » 52.68, » 4.68, » 17.5.

3-Essigsäureester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol¹⁾.

Zur Darstellung des 3-Essigester-5-hydroxy-pyrazols wandten wir nicht reines Hydrazinhydrat²⁾, sondern 60-prozentiges an, von dem wir 9 g bei 0° langsam mit 20 g Acetondicarbonsäureester mischten. In diesem Falle scheidet sich das Kondensationsprodukt sofort — nicht erst nach 24 Stdn. (Curtius und Kufferath) — als kompakter, rein weißer Krystallbrei aus, den man absaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 189—190°.

Curtius und Kufferath kuppelten das »Essigester-pyrazolon« in ammoniakalischer Lösung mit *p*-Tolyldiazoniumsalz. Wir haben es vorgezogen, die beiden Teile, um Nebenreaktionen völlig auszuschließen, in essigsaurer Lösung zusammenzulegen.

Zu dem Zwecke löst man 5.7 g 3-Essigester-5-hydroxy-pyrazol und 23 g Natriumacetat in 75 ccm Wasser und läßt langsam, bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur, die aus 3.6 g *p*-Toluidin, 17 ccm Salzsäure und 2.3 g Natriumnitrit wie üblich gewonnene, wäßrige Diazoniumchloridlösung hinzufließen. Dabei fällt das Kombinationsprodukt sofort als orangegelber Niederschlag aus, den man zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: seideglänzende Nadeln, die bei 172—173° schmelzen und in allen sonstigen Eigenschaften mit dem Curtius-Kufferathschen Präparat übereinstimmen. Ausbeute 9.5 g = 98 % der Theorie.

Erhitzt man dieses 3-Essigester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol mit der 10-fachen Menge 10-prozentigen Ätzalkalis

¹⁾ Curtius und Kufferath, J. pr. [2] 64, 338.

²⁾ Ebendort S. 342.

so lange unter Rückfluß zum Sieden, bis eine herausgenommene und verwässerte Probe beim Einleiten von Kohlensäure keinen Niederschlag mehr gibt, und verdünnt dann das Ganze mit der zehnfachen Menge Wasser, so fällt das gebildete 3-Essigsäure-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol durch einen Überschuß von Salzsäure aus. Es wird einmal aus Eisessig umkrystallisiert: braunrote Blättchen, die bei 130—135° unter Zersetzung schmelzen.

Um aus ihm Kohlensäure abzuspalten, tut man alles in ein Kölbchen und erhitzt es im Metallbade so lange auf 137—140°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und das Ganze zu einer rotbraunen Masse erstarrt ist, die höher erhitzt bei 190—194° schmilzt. Zur Reinigung krystallisiert man sie — unter Zusatz von wenig Tierkohle — aus Alkohol um und gewinnt so, bei langsamer Abkühlung, anstatt Blättchen prächtige, orangerote, bläulich schillernde, lange und derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 195—196° liegt. Das Präparat stimmt in allen seinen Eigenschaften überein mit dem Bülow-Schaubschen Körper (l. c., S. 2362).

0.1120 g Sbst.: 0.2500 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 21.1 ccm N (20°, 734 mm).

C₁₁H₁₂ON₄. Ber. N 25.97. Gef. N 25.7.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

6.7 g 1-Phenyl-3-essigsäureester-5-hydroxy-pyrazol, hergestellt nach v. Pechmanns Vorschrift¹⁾ aus Acetondicarbonsäureester und Phenylhydrazin, löst man in 80 ccm Alkohol und fügt 20 g Natriumacetat in 34 ccm Wasser hinzu. In diese Mischung läßt man die aus 3.2 g *p*-Toluidin, 15 g Salzsäure und 2.1 g Natriumnitrit gewonnene Diazoniumlösung langsam einlaufen, wobei die Temperatur durch Außenkühlung nicht über 7° steigen soll. Die Kuppelung vollzieht sich in der essigsäuren Lösung schnell, denn schon nach kurzer Zeit scheidet sich das Azo-hydroxypyrazol in reichlichen Mengen als orangegelber Körper ab, der zuerst mit Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 9.7 g = 89 % der Theorie. Das Rohprodukt wird einmal aus 45 ccm Eisessig umkrystallisiert. Man erhält die Kombination auf diese Weise in orange gefärbten, verfilzten Nadeln, die bei 132—134° schmelzen und sich bei etwa 200° tiefergreifend zersetzen.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol löst sich leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Essig-

¹⁾ v. Pechmann, A. 261, 171 [1891].

ester und Eisessig, etwas weniger gut in Äther und Alkohol. Aus seinen verdünnt-ätzalkalischen und verwässert-piperidinigen Lösungen wird es durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Seine orangegelbe, konzentriert-schwefelsaure Solution wird durch Zusatz von etwas Kaliumbichromat blaugrün.

0.0995 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₃N₄ (364). Ber. C 65.87, H 5.54.

Gef. » 65.92, » 5.90.

Verseift man vorstehendes »Azopyrazolon« mittels 10-prozentigen Ätzalkalis, indem man es damit so lange kocht, bis sich aus einer verdünnten Probe durch Kohlensäure nichts mehr abscheiden läßt, und übersättigt nun die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure, so fällt die 1-Phenyl-4-[*p*-toluidinazo]-5-hydroxy-pyrazol-3-essigsäure als orangegelber Körper aus. Man nutschts ihn scharf ab, wäscht ihn mit 10-prozentigem Alkohol sauber aus und trocknet ihn im Schrank bei 100°. Wird dieses Rohprodukt im Metallbade so lange auf 175–180° erhitzt, als sich noch Kohlendioxyd abspaltet, und der hinterbleibende Rest aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man orangerote, kleine, prismatische Stäbe, die bei 138½–140° zu einem ruhig fließenden Öl schmelzen. Die Verbindung stimmt in allen ihren Eigenschaften völlig überein mit dem von Lapworth¹⁾ beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, das er durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-menthylester gewann.

0.1015 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₇H₁₆ON₄. Ber. N 19.17. Gef. N 19.29.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Läßt man die nach bekannter Methode aus 2.8 g *p*-Nitranilin, 10 g Salzsäure und 1.4 g Natriumnitrit hergestellte wäßrige Diazoniumchloridlösung einlaufen in die Mischung von 45 g »1-Phenyl-3-essigester-5-pyrazolon« in 60 ccm Alkohol mit 14 g Natriumacetat in 25 g Wasser, so entsteht sofort ein ziegelroter Niederschlag, den man nach einer Stunde abnutschts, wäscht und trocknet. Ausbeute 6.6 g = 85 % der Theorie. Krystallisiert man ihn aus Eisessig um, so gewinnt man ziegelrote, derbe Brocken mit glänzenden Flächen, die bei 189° schmelzen. Das Präparat stimmt völlig überein mit dem einen der beiden isomeren Körper, die Bülow und Höpfner erhielten, als sie Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure-ester einwirken ließen.

¹⁾ A. Lapworth, P. Ch. S. 19, 149–150 [1903]; C. 1903, II, 23.

Unser 1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurde durch wäßriges Alkali nach dem Bülow-Höpfner'schen Verfahren verseift, und aus der erhaltenen 1-Phenyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol-3-essigsäure durch Erhitzen auf 197—198° Kohlendioxyd abgespalten. Den Rückstand nimmt man in verdünnter Ätzlauge auf und fällt daraus die reine Verbindung durch Einleiten von Kohlensäure. Krystallisiert man sie aus Essigsäure um, so erhält man ein Präparat, welches scharf bei 199½° schmilzt und völlig übereinstimmt mit dem seiner Konstitution nach bekannten 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

0.0755 g Subst.: 14.8 cem N (20°, 725 mm).

C₁₆H₁₃O₃N₅. Ber. N 21.66. Gef. N 21.78.

372. Otto Diels und Paul Blumberg:

Über eine Methode zur Darstellung von Cholesterinäthern.

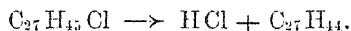
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Cholesterinäther sollten sich in einfacher Weise durch Umsetzung des Cholesterylchlorids mit Alkoholaten gewinnen lassen:



Die praktische Durchführung dieser Reaktion ist indessen bis jetzt noch nicht gelungen, da das Cholesterylchlorid selbst bei milder Einwirkung der reagierenden Stoffe Salzsäure abgibt und sich in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, Cholesterilen, verwandelt:



Infolgedessen hat man sich für die Gewinnung der zwei bisher bekannten Cholesterinäther anderer Methoden bedient. So haben Mauthner und Suida¹⁾ den Cholesteryläther:



durch Erhitzen von Cholesterin mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 200° erhalten, und Obermüller²⁾ gelangte zum Benzyl-cholesteryläther durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumcholesterylal.

Da nach seinen Angaben der Schmelzpunkt des Benzyläthers bei 78° liegt, so schien es uns nicht ausgeschlossen, daß der Methyl- oder Äthyläther des Cholesterins bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten vorstellen. In diesem Falle war es möglich, die Substanzen

¹⁾ M. 17, 38 [1896].

²⁾ H. 15, 44 [1891].

durch eine Destillation im stark luftverdünnten Raume zu reinigen und zur Bestimmung einiger physikalischen Konstanten heranzuziehen.

Besonders interessierte uns die Frage nach der Größe der Molekularrefraktion und -dispersion, die sich bei einer einheitlichen, flüssigen Verbindung mit größter Leichtigkeit und Schärfe feststellen lassen und deren exakte Bestimmung bei einem Cholesterinderivat bisher noch nicht durchgeführt worden ist.

Allerdings lassen ja die Ergebnisse derartiger Bestimmungen bei kompliziert gebauten Substanzen keine ganz sicheren Schlüsse zu, aber andererseits sind sie ohne Frage für die Diskussion über den inneren Bau des Moleküls mit Vorteil zu verwenden.

Wir haben uns daher bemüht, ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Cholesterinäther ausfindig zu machen, das allgemein anwendbar ist, da, wie wir uns überzeugt haben, die Methode von Obermüller bei den einfachen Halogenalkylen versagt.

Wir fanden schließlich eine Lösung des Problems in der Weise, daß man statt der gewöhnlichen Alkoholate Magnesiumalkylate verwendet, die mit Cholesterylchlorid in der gewünschten Weise reagieren und nur in geringem Betrage eine Abspaltung von Salzsäure verursachen.

Es zeigte sich, daß die auf diesem Wege dargestellten Äther sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallinische Substanzen darstellen. Eine flüssige Verbindung ließ sich nicht auffinden.

Dagegen hoffen wir, daß sich die Darstellung von Äthern nach diesem Verfahren in solchen Fällen bewähren wird, wo ähnliche Schwierigkeiten vorliegen wie beim Cholesterylchlorid und behalten uns vor, das Verhalten der Benzolhexachloride ($C_6H_6Cl_6$) gegen Magnesiumalkoholate zu studieren.

Darstellung von Cholesterylchlorid.

Zur Ergänzung der Angaben von O. Diels und E. Abderhalden¹⁾ sei folgendes Verfahren mitgeteilt:

20 g getrocknetes und pulverisiertes Cholesterin werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm unter fortwährendem Schütteln mit 20 g Thionylchlorid übergossen, wobei eine schwarzgrüne Lösung entsteht.

Die ganze Operation dauert nur wenige Augenblicke. Man überläßt die schwarze Lösung etwa 20 Stdn. sich selbst, wobei der größte Teil des Gemisches fest wird, und zerstört die Krusten an der Oberfläche, worauf noch mehr von der Flüssigkeit erstarrt. Um die dunkle Mutterlauge zu entfernen, streicht man die Krystalle auf Tonteller und erhält auf diese Weise 17 g

¹⁾ B. 37, 3102 [1904].

eines braungelben Pulvers, welches, einmal aus der doppelten Menge Aceton umkrystallisiert, schöne Krystalle vom Schmp. 96° liefert.

Cholesteryl-methyläther, $C_{27}H_{45}O.CH_3$.

Blankes Magnesiumband wird einige Augenblicke mit ganz verdünnter Salzsäure angeätzt, mit Wasser sorgfältig gewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt und im Dampfschrank getrocknet.

0.2 g von dem so vorbereiteten Metall werden in 5 cm lange Stücke geschnitten und mit 4 g Cholesterylchlorid und 25 ccm Methylalkohol (Kahlbaum) in ein Rohr aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Das Rohr wird im Schieföfen 12 Stdn. auf 125° erhitzt. Das Magnesium ist nach dieser Zeit bis auf Spuren verschwunden; statt dessen befindet sich ein schweres, graues Pulver am Boden des Rohres. Die in der Flüssigkeit schwebenden Krystalle werden abgesaugt; der feste Rückstand im Rohr wird mit kochendem Aceton behandelt und die Lösung von den anorganischen Bestandteilen durch Filtrieren getrennt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton erhält man eine rein weiße, schön krystallisierende Substanz. Ausbeute 50% der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1510 g Sbst.: 0.4590 g CO_2 , 0.1638 g H_2O . — 0.1511 g Sbst.: 0.4605 g CO_2 , 0.1613 g H_2O .

$C_{28}H_{48}O$. Ber. C 83.92, H 12.08.
Gef. » 82.90, 83.12, » 11.95, 12.14

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 84° . Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol lösen sie schon in der Kälte sehr leicht. Aceton, Alkohol und Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte wenig. Methylalkohol auch in der Hitze wenig.

Der Körper gibt dieselben Farbreaktionen wie Cholesterin, aber wie es scheint mit etwas geringerer Intensität.

Cholesteryl-äthyläther, $C_{27}H_{45}.O.C_2H_5$.

Für die Darstellung dieses Äthers wurde absoluter Alkohol erst 24 Stdn. mit groben Stücken frischen Kalks aus Marmor gekocht. Nach zweitägigem Stehen und Zusatz von frischen Kalkstücken wurde der Alkohol unter sorgfältigem Abschluß der Luftfeuchtigkeit destilliert.

Als dann werden 0.2 g angeätztes Magnesiumband mit 4 g Cholesterylchlorid und 25 ccm getrocknetem Äthylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 18 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Magnesium vollständig verschwunden. Der größere Teil des gebildeten Äthyläthers scheidet sich aus dem Äthylalkohol in Form von schönen Rosetten ab. Man krystallisiert das Rohprodukt aus der sechsfachen Menge Aceton um und erhält die Verbindung so in wasserhellen, langen Nadeln. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1444 g Subst.: 0.4416 g CO₂, 0.1588 g H₂O.

C₂₉H₅₀O. Ber. C 83.98, H 12.16.

Gef. » 83.41, » 12.33.

Im Capillarrohr schmilzt der Körper von 88–90°. Die Löslichkeit ist sehr ähnlich wie die des Methyläthers.

Cholesteryl-propyläther, C₂₇H₄₅.O.C₃H₇.

0.2 g angeätztes Magnesiumband werden mit 4 g Cholesterylchlorid und 25 ccm trockenem Propylalkohol 6 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Das Magnesium ist dann völlig verbraucht. Das Rohr wird nach dem Öffnen im Wasserbade erwärmt und das Magnesiumchlorid im Dampftrichter abfiltriert. Nach einigen Stunden beginnt im Filtrat die Krystallabscheidung. Wenn diese beendet ist, preßt man die Krystalle auf Ton ab und krystallisiert sie zur Reinigung aus der mehr als 15-fachen Menge kochenden Acetons um. Auf diese Weise erhält man den Körper in langen, glasklaren Prismen.

Zur Analyse wurde er im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1033 g Subst.: 0.3184 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

C₃₀H₅₂O. Ber. C 84.03, H 12.24.

Gef. » 84.06, » 11.96.

Der Schmelzpunkt liegt bei 99.5–100.5°.

In Äther, Petroläther, Ligroin, Chloroform und Benzol ist die Substanz schon in der Kälte leicht löslich; in Aceton, Äthylalkohol, Essigäther und Eisessig ist sie in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte wenig löslich. Methylalkohol löst auch in der Hitze wenig.

Cholesteryl-benzyläther, C₂₇H₄₅.O.CH₂.C₆H₅.

0.2 g angeätztes Magnesiumband werden mit 4 g Cholesterylchlorid und 20 ccm Benzylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 6 Stdn. auf 150°, dann noch 7 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Magnesium ganz in Chlorid umgewandelt, hat aber seine Bandform beibehalten. Die abgegossene Lösung gibt nach 12-stündigem Stehen 1.4 g an Krystallen, welche abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Aus 37 ccm heißem Aceton erhält man den Äther in glashellen, flachen Nadeln.

Zur Analyse wurden diese bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1184 g Subst.: 0.3709 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₃₄H₅₂O. Ber. C 85.64, H 11.00.

Gef. » 85.44, » 11.00.

Die Substanz schmilzt scharf zwischen 114 und 115°.

Obermüller¹⁾ gibt als Schmelzpunkt 78° an.

¹⁾ loc. cit.

In Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol ist der Körper sehr leicht löslich, in Aceton und Eisessig in der Kälte schwer, in der Hitze leicht; er kommt in sehr schönen, langen Nadeln wieder heraus. Äthylalkohol löst auch in der Hitze ziemlich schwer; es bilden sich kleine, zu zierlichen Ranken vereinigte, nadelförmige Krystalle. Essigäther löst auch in der Kälte nicht unbedeutend; beim Umkrystallisieren erhält man daraus breite, flache Prismen.

Versuch, den Methyläther des α -Cholestanols darzustellen.

0.1 g frisch angeätztes Magnesiumband wird mit 2 g α -Cholestylchlorid¹⁾ (dargestellt aus α -Cholestanol)²⁾ und 10 ccm Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohr 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Magnesium verschwunden, eine Abscheidung von Magnesiumchlorid aber nicht zu bemerken. Der Methylalkohol wird abgegossen und der ölige Rückstand mit Äther behandelt. Dabei bleibt ein schweres Pulver übrig, welches vermutlich eine Magnesiumverbindung des Cholestylchlorids ist. Die Menge war aber zu gering, als daß man das Zersetzungsprodukt hätte definieren können. Nach dem Verdunsten der Ätherlösung erhält man einen harzartigen Rückstand, der sich beim sorgfältigen Verreiben mit absolutem Alkohol in weiße Krystalle umwandelt.

0.1254 g Sbst.: 0.3993 g CO₂, 0.1442 g H₂O.

C₂₇H₄₆. Ber. C 87.56, H 12.43.

Gef. » 86.84, » 12.87.

Der Kohlenwasserstoff schmilzt im Capillarrohr bei 56°. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten viel Aceton von etwa 30° und kühlt, wenn nötig, mit Eiswasser, um Abscheidung zu bewirken. Man erhält auf diese Weise schöne Blätter oder Prismen.

¹⁾ O. Diels und K. Linn, B. 41, 547 [1908].

²⁾ O. Diels und E. Abderhalden, B. 39, 884 [1906].

373. Franz Sachs und Gerh. Mosebach:

Zur Kenntnis des Acenaphthens. II ¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

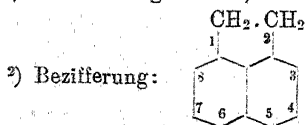
(Eingegangen am 2. Oktober 1911.)

Im Gegensatz zu der glänzend ausgebauten Chemie des Naphthalins sind unsere Kenntnisse über Derivate des Acenaphthens noch äußerst gering. Da nun dieser Kohlenwasserstoff neuerdings technisches Interesse erhalten hat — werden doch aus ihm wertvolle Küpenfarbstoffe (z. B. Cibascharlach G, Thioindigoscharlach 2 G, Cibarot R) dargestellt —, so erschien uns ein eingehenderes Studium der Substitutionsprodukte des Acenaphthens erwünscht.

Ihrer Konstitution nach einwandsfrei festgelegt sind bisher überhaupt nur einige Monosubstitutionsprodukte dieses Kohlenwasserstoffs. Durch direkte Nitrierung erhält man das 5-Nitroacenaphthen ²⁾, aus ihm die Aminoverbindung ³⁾ und dann weiter nach Sandmeyer die Halogenderivate ⁴⁾. Die gleichen Halogenverbindungen erhält man auch durch direkte Einwirkung von Halogen auf den Kohlenwasserstoff ⁵⁾. Endlich sind von Graebe und Gattermann Acyl- und Säurederivate des Acenaphthens in 5-Stellung erhalten worden, und zwar durch die Friedel-Craftssche Synthese resp. durch Einwirkung von Harnstoffchlorid oder Cyansäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Höhere Substitutionsprodukte sind zwar gelegentlich beschrieben worden, doch wurde ihre Konstitution bisher nicht ermittelt. Die meisten am Acenaphthen durchgeführten Arbeiten gingen vielmehr in einer anderen Richtung. Durch Oxydation wurden aus dem Kohlenwasserstoff seine Oxoderivate, das Acenaphthenon und das Acenaphthenchinon, gewonnen, resp. durch noch weitergehende Oxydation die Naphthalsäure. Die meistens früheren Konstitutionsbeweise (z. B. die Graebes beim Bromacenaphthen) beruhten auch auf einer Oxydation bis zu dieser Säure und Abspaltung von Kohlendioxyd aus ihr, wobei dann Naphthalinderivate erhalten wurden.

In der folgenden Arbeit behandeln wir vor allem Disubstitutionsprodukte des Acenaphthens. Während die Zahl der möglichen Mono-

¹⁾ I. Mitteilung: B. 43, 2473 [1910].



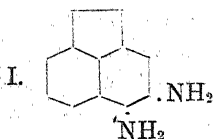
³⁾ Quincke, Dissert. Berlin 1888.

⁴⁾ Sachs und Mosebach, B. 43, 2473 [1910].

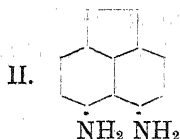
⁵⁾ Graebe, A. 327, 85. Crompton und Harrison, Proc. 24, 241; 26, 226.

derivate des Acenaphthens 4 beträgt, davon 3 rein aromatischen Charakters, ist die Zahl der möglichen Disubstitutionsprodukte bei zwei gleichen Substituenten 17, von denen 9 beide Substituenten im aromatischen Kern enthalten. Wir haben uns zunächst der Untersuchung der Diamine zugewandt, da diese durch ihre Reaktionsfähigkeit das größte Interesse verdienen und bei ihnen die Konstitution durch bekannte Reaktionen am leichtesten nachzuweisen war.

Wir haben bisher zwei neue Diamine des Acenaphthens erhalten, und zwar das eine durch Nitrieren des 5-Acetylamino-acenaphthens; hierbei tritt die neue Nitrogruppe in *ortho*-Stellung zum ersten Substituenten ein, denn das durch Reduktion erhaltene Produkt zeigte alle Reaktionen eines *ortho*-Diamins. Das zweite Diamin erhielten wir durch Reduktion der schon von F. Quincke dargestellten Dinitroverbindung vom Schmp. 206°, deren Reduktion ihm nur unvollkommen geglückt war. Das so erhaltene Diamin zeigte alle die Reaktionen, die der eine von uns als charakteristisch für das 1.8-Naphthylendiamin nachgewiesen hatte, die beiden Nitrogruppen im Quinckeschen Dinitroderivat und die Aminogruppen in dem daraus jetzt erhaltenen Diamin befinden sich also in *peri*-Stellung zu einander. Den beiden Acenaphthylendiaminen sind demnach die folgenden Formeln zuzuerteilen:



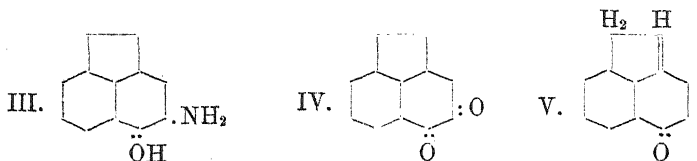
4.5-Diamino-acenaphthen



5.6-Diamino-acenaphthen.

Unsere Untersuchungen ergeben ferner, daß sich das Acenaphthen, wie ja auch zu erwarten war, bei Substitutionsvorgängen dem Naphthalin in seinem Verhalten anschließt. Das 1-Acetylnaphthalin liefert bei weiterer Nitrierung das 4-Derivat und in untergeordneter Menge das 2-Derivat. Beim Acenaphthen ist die *para*-Stellung besetzt, infolgedessen wird das *ortho*-Derivat zum einzigen Reaktionsprodukt. Noch komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Weiternitrierung des α -Nitronaphthalins, hier können neben einander das 1.4-, das 1.5- und das 1.8-Dinitroderivat entstehen. Da beim Acenaphthen nun von den 4 α -Stellen zwei durch die Äthylenkette besetzt sind, liefert dieser Kohlenwasserstoff bei energischerer Nitrierung nicht ein Gemenge von Dinitroverbindungen, sondern ausschließlich das *peri*-Derivat. Dies günstige Resultat wird allerdings dadurch beeinträchtigt, daß das Acenaphthen bei den Reaktionsbedingungen zum Teil oxydiert wird, wobei alkalilösliche Produkte in nicht unerheblicher Menge entstehen.

Von den vielen Verbindungen, die wir gelegentlich dieser Untersuchungen darstellten, wollen wir hier nur noch das 5-Oxy-4-nitroderivat erwähnen. Man erhält es durch Einwirkung von Alkali auf das Nitro-acetylaminoderivat, unter Abspaltung des basischen Restes. Aus ihm läßt sich durch Reduktion ein *o*-Aminophenol (III.) erhalten, das sich sehr leicht oxydiert. Wir beabsichtigen, aus ihm das dem β -Naphthochinon entsprechende *o*-Chinon des Acenaphthens (IV.) darzustellen; auch die Gewinnung der dritten chinoiden Form (V.) dieser Reihe soll versucht werden.



Was die physikalischen Eigenschaften der Acenaphthenverbindungen im Vergleich zu den Naphthalinderivaten angeht, so ist zunächst bezüglich der Schmelzpunkte zu sagen, daß alle untersuchten Acenaphthenabkömmlinge höher schmelzen als die entsprechenden Naphthalinverbindungen. Die Differenz ist am kleinsten, 15°, bei den Kohlenwasserstoffen, am größten bei den *peri*-Diaminen, 95°; bei den meisten Verbindungen beträgt sie 40—60°. Die Löslichkeit ist bei den Acenaphthenderivaten meist etwas geringer, das Krystallisationsvermögen oft ein außerordentlich großes, so daß es bei vielen Verbindungen ohne Schwierigkeiten gelingt, zentimeterlange Krystalle zu erhalten. Eine Übereinstimmung der Krystallisationsformen beim Acenaphthen und Naphthalin wurde nur zuweilen beobachtet. Der Farbton ist bei den farbigen Derivaten des Acenaphthens meist etwas vertieft.

Erwähnen möchten wir hier auch noch, daß die im folgenden experimentellen Teil zuletzt beschriebenen drei Verbindungen sich dadurch auszeichnen, daß sie beide *peri*-Stellungen des Naphthalins durch Ringe verbunden enthalten. Außer dem im Teer vorkommenden Pyren waren derartige vierkernige Ringsysteme bisher noch nicht bekannt, während höher molekulare Verbindungen in größerer Zahl z. B. von Scholl dargestellt wurden.

Experimenteller Teil.

5-Nitro-Acenaphthen, $C_{12}H_9.NO_2$.

Für die Darstellung erwies es sich am vorteilhaftesten, 100 g Acenaphthen in 800 g Eisessig zu lösen und durch Schütteln beim Abkühlen möglichst kleine Krystalle zu erhalten. In die so auf 10° ab-

gekühlte Suspension wurden unter Eiskühlung 100 ccm konzentrierte Salpetersäure unter Rühren eingetropft. Man erhält dann bei starker Abkühlung 84 % der theoretischen Ausbeute an reiner Nitroverbindung; darum kann man auch die Verarbeitung der Mutterlauge vernachlässigen. In konzentrierter Schwefelsäure mit blauroter Farbe löslich. Mit alkoholischem Alkali entsteht ein amorphes, braunschwarzes Produkt.

5-Amino-Acenaphthen, $C_{12}H_9.NH_2$.

Die Reduktion der Nitroverbindung zum Amin bewirkten wir durch Natriumhydrosulfit. Wir lösten zu diesem Zweck 40 g Nitroacenaphthen in 400 ccm 96-prozentigem Alkohol in einem 2-l-Kolben am Rückflußkühler, gaben in der Hitze 200 ccm Wasser hinzu, wobei etwas Nitroverbindung wieder ausfällt, und fügten dann durch den Kühler etwa 100 g Natriumhydrosulfit zu. Die Reduktion ist nach etwa einer Stunde vollendet, was sich an dem Farbloswerden des anfangs goldgelben Schaumes zeigt. Man destilliert den Alkohol dann zum größten Teil ab, läßt den Rest auf dem Wasserbade abdampfen, gibt 500 ccm Wasser zu und kocht auf. Beim Erkalten erhält man fast völlig reines Aminoprodukt, das, aus bei 90° siedendem Ligroin umkrystallisiert, gut haltbar ist. Die Ausbeute beträgt ca. 77 %, die früheren Methoden mittels Zinnchlorür lieferten nur etwas über 50 %.

Acenaphthen-azo- β -Naphthol, $C_{12}H_9.^5N:N^1.C_{10}H_7.^2OH$.

Die Diazotierung des Aminoacenaphthens haben wir schon in unserer ersten Mitteilung beschrieben. Wir haben mittels dieser Diazolösung in bekannter Weise einen Azofarbstoff dargestellt, der aus der 45-fachen Menge Eisessig krystallisiert wurde. Schwarzrote Krystallnadeln, der Schmelzpunkt ist schwer zu erkennen, er liegt etwa bei 186°. In konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe löslich, die beim Erwärmen in blaurot umschlägt. Kaum löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, etwas mehr in Benzol und Xylol.

$C_{22}H_{16}ON_2$. Ber. C 81.48, H 4.93, N 8.64¹⁾.

Gef. » 81.25, » 4.86, » 8.25.

Die Verbrennung der Acenaphthenverbindungen bereitet große Schwierigkeiten, insbesondere gelingt es fast nie, ganz gute Stickstoffwerte zu erhalten, da eine schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle zum Schluß entsteht.

¹⁾ Die analytischen Daten selbst, sowie experimentelle Einzelheiten wolle man in der demnächst erscheinenden Dissertation des Hrn. G. Mosebach nachsehen.

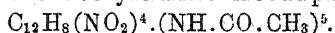
5-Acetylamino-Acenaphthen, $C_{12}H_9(NH.CO.CH_3)^5$.

Wurde im wesentlichen nach den Angaben Quinckes erhalten. Man trägt staubtrocknes Amin in die doppelte Gewichtsmenge Acetylchlorid unter Umschütteln ein, läßt den entstehenden Brei 10 Minuten auf dem Wasserbade stehen, gießt in 1 l kaltes Wasser, kocht auf und reinigt den beim Erkalten ausfallenden Niederschlag durch Umlösen in Eisessig unter Zugabe von etwas Wasser. Die alkoholische wie die eisessigsäure Lösung fluoresciert intensiv dunkelblau. Ausbeute bis zu 92 %. Der Schmelzpunkt ist sehr von Verunreinigungen abhängig; Quincke gab 174° an, Graebe 185° ; wir konnten einmal 192° am reinsten Präparat, das der folgenden Analyse unterworfen wurde, feststellen.

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. C 79.57, H 6.22.

Gef. » 78.72, » 6.29.

4-Nitro-5-acetylamino-Acenaphthen,

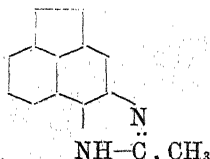


8 g Acetylaminderivat wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure unter starker Eiskühlung langsam versetzt. Beim ersten einfallenden Tropfen färbt sich die Lösung dunkelgrün, die Farbe schlägt aber schon nach einigen Sekunden in goldbraun um. Nach kurzer Zeit krystallisiert die Nitroverbindung in feinen, gelben Nadeln aus. Man läßt $\frac{1}{4}$ Stunde in einer Kältemischung stehen, saugt auf einer Nutsche ab und wäscht mit reinem Eisessig. Aus Eisessig erhält man beim Umkrystallisieren schöne, goldgelbe Nadeln, die bei 253° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 54 %; aus den Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen nicht erhalten, da die Salpetersäure zum Teil auch oxydierend wirkt. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (Alkohol in der Hitze 1:60). Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure grünbraun.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 65.59, H 4.72, N 10.93.

Gef. » 65.62, » 4.76, » 11.19.

Anhydro-[acetyl-
4,5-diamino-Acenaphthen],



10 g Nitro-acetylaminderivat wurden in 50 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und mit 25 ccm Wasser versetzt. In die siedende Mischung wurden dann ca. 15 g Natriumhydrosulfit eingetragen, wobei die gelbe Farbe der Lösung verblaßt. Nach Abdestillieren des

Alkohols hinterbleibt ein dicker Brei, der abfiltriert wird. Der Niederschlag wird sodann in Alkohol gelöst, von anorganischen Salzen abfiltriert und dann mit konzentrierter Salzsäure versetzt; dadurch wird das salzsaure Salz einer Base gefällt, das zur Reinigung noch zweimal in wenig heißem Wasser gelöst und durch Zusatz überschüssiger Salzsäure ausgefällt wird. So erhält man Krystalle mit schwach rötlichem Schimmer.

$C_{14}H_{12}N_2, HCl$. Ber. C 68.68, H 5.36, N 11.45, Cl 14.51.

Gef. » 68.94, » 5.42, » 11.41, » 14.59.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß nicht nur Reduktion der 4-Nitrogruppe zum Amin stattgefunden hat, sondern daß gleichzeitig 1 Mol. Wasser abgespalten ist unter Bildung eines Imidazolringes. Hieraus folgt für die Konstitution, daß die Nitrogruppe bei der Nitrirung des 5-Acetylamino-acenaphthens entweder in *ortho*- oder in *peri*-Stellung eingetreten sein muß; aus den weiter unten angeführten Reaktionen konnten wir schließen, daß der erste Fall den Tatsachen entspricht.

Die Base selbst, das Anhydro-[acetyldiamino-acenaphthen], ließ sich nicht in brauchbarem Zustande gewinnen; dagegen konnte aus ihrer salzsauren Lösung durch Zugabe von Salpetersäure leicht ein sehr schwer in Wasser lösliches Nitrat erhalten werden, dessen Schmelzpunkt bei 320° lag.

$C_{14}H_{12}N_2, HNO_3$. Ber. N 15.50. Gef. N 15.31.

Auch durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base entstand ein dicker gelber Niederschlag, der sich aber beim Versuch, ihn umzukrystallisieren, unter Abscheidung von Platin zersetzte. Die Analyse des Rohproduktes zeigte jedoch dessen Reinheit.

$(C_{14}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.58. Gef. Pt 23.61.

4-Nitro-5-amino-Acenaphthen, $C_{12}H_8 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

Die Verseifung des Acetylderivats zum Nitroamin erfolgte durch 12-stündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure (10 g Acetylkörper, 150 ccm 96-proz. Alkohol, 20 ccm konzentrierte Salzsäure). Beim Erkalten krystallisiert das Verseifungsprodukt in roten, abgestumpften Prismen mit grünem Glanz aus. Es löst sich in heißem Alkohol 1:80 mit grüner Fluorescenz, krystallisiert daraus wieder in Prismen, aus Eisessig aber mehr in Pyramidenform. Ausbeute 85 %. Schmp. $222-224^{\circ}$. Mit konzentrierter Salzsäure bildet sich ein an der Luft unbeständiges salzsaures Salz.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 67.26, H 4.72, N 13.08.

Gef. » 67.16, » 4.72, » 12.82.

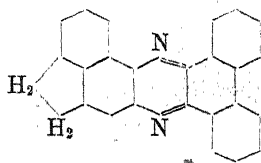
4.5-Diamino-Acenaphthen (Formel I, S. 2853).

Zur Reduktion wurde die eben beschriebene Nitroaminverbindung in ein Gemisch von Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Base wird in der Kälte durch Natronlauge abgeschieden, auf Ton getrocknet und fünfmal mit Ligroin ausgekocht. Sie ist fast farblos, schmilzt bei 140—142° und ist in den meisten Lösungsmitteln gut löslich. An der Luft ist sie ziemlich unbeständig und verfärbt sich leicht. Am besten hält sie sich, wenn man sie aus Methylalkohol umkrystallisiert hat; sie bildet dann derbe Nadelchen.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78.22, H 6.57, N 15.20.

Gef. » 78.03, » 6.72, » 14.95.

Kondensation
des 4.5-Diamino-acenaphthens
mit Phenanthrenchinon,



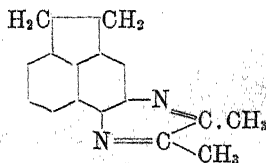
Der endgültige Beweis dafür, daß sich die beiden Substituenten im Diamin zu einander in *ortho*-Stellung befinden, wurde durch die Kondensation mit Phenanthrenchinon erbracht, mit dem sich bekanntlich nur solche Diamine kondensieren, welche die Amidogruppen in 1.2-Stellung enthalten, aber nicht *peri*-Derivate.

Wenn man $\frac{1}{2}$ g Diaminoacenaphthen in absolutem Alkohol mit ca. 1 g Phenanthrenchinon zusammenbringt, so färbt sich die Lösung vorübergehend blaurot; bald darauf fällt ein feiner gelber Niederschlag aus, der aus der 100-fachen Menge Toluol umkrystallisiert werden kann. Fahlgelbe Nadelchen, Schmp. 293°. Ausbeute 0.6 g. Sehr wenig löslich. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure purpurrot.

$C_{26}H_{16}N_2$. Ber. C 87.60, H 4.52, N 7.86.

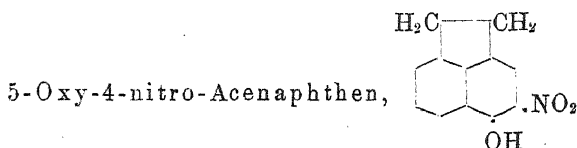
Gef. » 87.78, » 4.64, » 7.59.

Kondensation des 4.5-Diamino-
acenaphthens mit Diacetyl,



Zur Bestätigung der Formel des Diamins stellten wir auch noch sein Kondensationsprodukt mit Diacetyl dar. Die Komponenten vereinigen sich in alkoholischer Lösung zu einem grünlichgelben Krystallpulver, das aus Alkohol in vierteiligen Sternchen krystallisiert. Schmp. 200°.

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. C 82.03, H 6.02.
Gef. » 81.99, » 6.19.



Das Natriumsalz dieses Phenols entsteht in fast quantitativer Ausbeute bei 6-stündigem Erhitzen von Nitro-acetylamo-Acenaphthen mit alkoholischer Natronlauge. Es fällt aus der Lösung beim Erkalten in großen dunkelroten Krystallen aus, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen; auch in Methyl- und Äthylalkohol, wie in Aceton und Essigester sind sie löslich. Besonders schöne Krystalle erhält man aus verdünntem Alkohol; sie enthalten 3 Mol. Krystallwasser, von denen 2 Mol. leicht abgegeben werden. Die Substanz mit 1 H_2O wurde analysiert.

$C_{12}H_8O_3N.Na + H_2O$. Ber. C 56.22, H 3.95, N 5.49, Na 9.01.
Gef. » 56.01, » 4.09, » 5.23, » 8.72, 8.77.

Das Bariumsalz erhält man beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid als amorphes purpurrotes Pulver in quantitativer Menge. Es wurde mit heißem Wasser gewaschen und dann direkt analysiert.

$(C_{12}H_8O_3N)_2Ba$. Ber. Ba 24.29. Gef. Ba 24.06.

Ferner konnten wir ein braunes Kupfer-, ein hellgelbes Blei-, sowie Kalium- und Ammoniumsalz isolieren.

Das freie Nitro-Acenaphthol selbst fällt beim Versetzen der Lösung seines Natriumsalzes mit Salzsäure quantitativ aus. Gelbrote Krystallnadeln aus Alkohol oder Ligroin, gut löslich in Aceton, Eisessig und anderen Lösungsmitteln. Schmp. 148°.

$C_{12}H_9O_3N$. Ber. C 66.96, H 4.22, N 6.51.
Gef. » 66.96, » 4.36, » 6.76.

5-Oxy-4-amino-Acenaphthen (Formel III, S. 2854).

Durch Reduktion der Nitroverbindung in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Natriumhydrosulfit erhalten. Ausbeute 60 %. Das Aminophenol ist sehr unbeständig, es verfärbt sich sowohl an der Luft, wie bei längerem Stehen im Vakuum; auch beim Umkrystallisieren tritt teilweise Zersetzung ein. Am besten konnte die Verbindung aus 50-proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Natriumhydrosulfit gereinigt werden. Nach dem Auskrystallisieren mit verdünnter schwelliger Säure gewaschen und über Ätzkali getrocknet, schmolz sie im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 159°. Wird durch

die alkoholische Lösung der Base ein Luftstrom geleitet, so scheidet sich ein blauschwarzes, amorphes Pulver ab.

$C_{12}H_{11}ON$ Ber. C 77.79, H 6.01.

Gef. » 77.31, » 5.96.

Die Phenole des Acenaphthens sind bisher so gut wie unbekannt. Das den beiden eben beschriebenen Verbindungen zugrunde liegende 5-Acenaphthol ist kürzlich in einer Patentschrift der Elberfelder Farbenfabriken erwähnt¹⁾.

5.6-Dinitro-Acenaphthen.

Diese schon von Quincke dargestellte Verbindung wurde am besten nach folgender Vorschrift erhalten.

25 g Acenaphthen wurden in 200 g Eisessig heiß gelöst und unter beständigem Rühren beim Erkalten fein krystallisiert ausgeschieden. Der Brei wurde dann in 100 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1.4) eingegossen. Unter Erwärmung ging das Acenaphthen mit rotgelber Farbe in Lösung; die Temperatur wurde noch 20 Minuten auf 80° gehalten und abgekühlt, sowie die Entwicklung von roten Gasen sehr stark wird. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken, dunkelgelben Krystallbrei. Das Produkt wird dann abfiltriert, mit Eisessig gewaschen, getrocknet, mit $\frac{1}{2}$ l Ligroin ausgekocht und endlich aus Toluol umkrystallisiert; aus den Toluol-Mutterlaugen kann man noch etwas Dinitroderivat durch absoluten Alkohol fällen. Der Schmelzpunkt hängt sehr von geringen Beimischungen ab; der höchste Wert, den wir beobachteten, lag bei 220—224°, unter Sintern von 210° ab. Die Ausbeute an reiner Dinitroverbindung beträgt ca. 40%, daneben bilden sich Mononitroverbindung und Naphthalsäure.

5.6-Diamino-Acenaphthen (Formel II, S. 2853).

Die Reduktion der Dinitroverbindung war Quincke nur schlecht gelungen; seine analytischen Angaben beschränken sich auf das Pikrat. Wir fanden, daß die Reduktion ziemlich gut vor sich geht, wenn man einen großen Überschuß von Zinnchlorür zur Anwendung bringt. 8 g Dinitroderivat wurden in ein Gemisch von 64 g Zinnchlorür und 64 g konzentrierter Salzsäure eingetragen. Das Zinn-doppelsalz wurde dann mit der entsprechenden Menge Natriumhydroxyd zerlegt (unter Kühlung) und die abgeschiedene Base auf Ton getrocknet. Darauf wurde sie mit 750 ccm Äther ausgezogen und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur wieder verdampft; der braune Rückstand wurde sodann mit Ligroin wiederholt ausgekocht. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel erhält

¹⁾ D. R.-P. Nr. 237266.

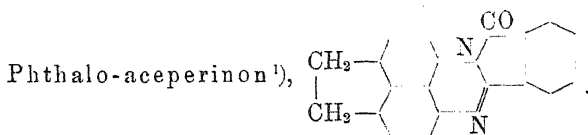
man schließlich hellbraune Krystalle, die bei 160° schmelzen und an der Luft ziemlich beständig sind. Ausbeute etwa 50 %.

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. C 78.22, H 6.57, N 15.20.

Gef. » 78.32, » 6.38, » 15.06.

Daß die beiden Aminogruppen in der eben beschriebenen Verbindung sich in *peri*-Stellung befinden, wurde durch die Bildung der folgenden Derivate bewiesen, die nach den von dem einen von uns beim 1.8-Naphthylendiamin gemachten Erfahrungen für Peridiamine charakteristisch sind.

5.6-Diamino-Acenaphthen und Phthalsäureanhydrid:



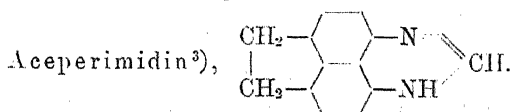
Wenn man äquimolekulare Mengen 5.6-Diaminoacenaphthen und Phthalsäureanhydrid auf etwa 200° erhitzt, wird die Mischung sofort intensiv rot, und bald erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig glänzende rote Nadelchen vom Schmp. 290° bildet. Schwer löslich in den gebräuchlichen Mitteln, außer Pyridin. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure intensiv blaurot.

$C_{20}H_{12}ON_2$. Ber. C 81.05, H 4.26, N 9.46.

Gef. » 80.80, » 4.08, » 9.65.

Beim Zusammenbringen der beiden Komponenten Diamin und Säureanhydrid in Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, entsteht auch hier²⁾ ein Zwischenprodukt mit Säurecharakter, die Aceperimido-*o*-benzoesäure; bräunliche, gelbe, krystallinische Blättchen, die schon bei 80° unter Rotfärbung Wasser abspalten und in das eben beschriebene Perinon übergehen.

5.6-Diamino-Acenaphthen und Ameisensäure:



Durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen des Diamins mit der 6-fachen Menge absolutem Alkohol und der 6-fachen Menge reiner Ameisensäure.

¹⁾ Nomenklatur cf. A. 365, 77. Die Namen der folgenden Derivate des Acenaphthens wurden aus denen des Naphthalins durch Zusatz der Vorsilbe »Ace« abgeleitet.

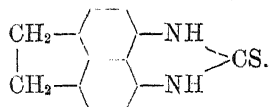
²⁾ Vgl. A. 365, 76, Formel XXXVI. ³⁾ Nomenklatur, A. 365, 67.

Die Lösung färbt sich dabei grünlich. Durch Ammoniak wird die neue Base gefällt, die in den meisten Lösungsmitteln gut löslich ist und am besten aus Alkohol umkrystallisiert wird. Grünbraune, metallisch glänzende Schuppen vom Schmp. 285°. Ausbeute 90%.

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. C 80.37, H 5.19, N 14.44.

Gef. » 80.57, » 4.95, » 14.39.

Cycl. 5,6-Acenaphthylen-
thioharnstoff,



Wenn man $\frac{1}{2}$ g 5,6-Diaminoacenaphthen in 10 ccm absolutem Alkohol löst und 2 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugibt, so tritt sofort lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, und nach kurzer Zeit, bei gelindem Erwärmen sofort, fallen hellbraune Krystallschuppen aus, die sich beim Erwärmen bis auf 340° noch nicht verändern. Sie sind äußerst schwer löslich und lassen sich z. B. erst aus der tausendfachen Menge Eisessig umkrystallisieren, wobei sie farblos werden; etwa ebensogut dazu geeignet ist Nitrobenzol.

$C_{13}H_{10}N_2S$. Ber. C 68.97, H 4.45, N 12.38, S 14.18.

Gef. » 68.70, » 4.74, » 12.31, » 13.85.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld sind wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu bestem Dank verpflichtet.

374. A. Skita und H. H. Franck:

Über Alkaloid-Hydrierungen (Reduktionskatalysen. V.).

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 2. Oktober 1911; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Oktober von Hrn. A. Skita.)

In einem der letzten Hefte der »Berichte« hat Hr. L. Oldenberg die Reduktion des Morphins¹⁾ zu Dihydro-Morphin nach dem von C. Paal angegebenen Verfahren unter Verwendung von kolloidalem Palladiumhydrosol²⁾ beschrieben.

Wie der eine von uns bereits auf dem 83. Naturforscher- und Ärzte-Kongreß in Karlsruhe mitgeteilt hat, haben wir schon seit län-

¹⁾ B. 44, 1829 [1911].

²⁾ Vergl. besonders B. 38, 1406 [1905]; 40, 2209 [1907]; 41, 2273, 2282 [1908].

gerer Zeit das etwas vereinfachte Paalsche Verfahren¹⁾ auch auf die Alkaloide ausgedehnt, und wir möchten, da sich bei dieser Gelegenheit eine grundlegende Umgestaltung dieses Verfahrens ergeben hat, mit diesen Mitteilungen nicht weiter zurückhalten.

Da bekanntlich die Paalschen Schutzkolloide, das protalbin- und lysalbinsaure Natrium, die Reduktion in saurer Lösung nicht gestatten, wurde schon vor einiger Zeit vorgeschlagen, als Schutzkolloid für das Palladiumhydrosol Gummi arabicum anzuwenden. Hierbei kann die Reduktion auch in saurer Lösung erfolgen; dies hat den Vorzug eines einfachen Verfahrens von allgemeiner Anwendbarkeit²⁾, da man zu der wäßrig-alkoholischen Lösung oder Suspension der zu reduzierenden Substanz bloß eine sehr kleine Menge Palladiumchlorür ($\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{1000000}$ der zu reduzierenden Substanz) und eine Spur Gummi arabicum (am besten $\frac{1}{4}$ der Menge des Palladiumchlorürs) hinzuzufügen braucht, um nach Behandlung mit Wasserstoff eine tiefschwarze Palladiumlösung zu erhalten, welche bis zur Absättigung der ungesättigten Substanz den Wasserstoff weiter absorbiert. Hierbei findet die Wasserstoffaufnahme immer in der Weise statt, daß die leicht löslichen Doppelbindungen zuerst und sehr rasch reduziert werden. Bei den schwerer löslichen Doppelbindungen ist die Reduktionsgeschwindigkeit eine bedeutend geringere, so daß es in vielen Fällen möglich ist, Partial-Reduktionen auszuführen.

Das Phoron, welches unter dem Überdruck einer Atmosphäre unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff das Diisobutyl-carbinol liefert³⁾, geht bei einem Überdruck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in das gesättigte Keton, das Valeron, über.

Eine analoge Beobachtung haben wir bei den Strychnos-Alkaloiden⁴⁾ gemacht. Während Tafel bei seinen schönen elektrolytischen Reduktionen als erstes Einwirkungsprodukt des Wasserstoffs auf die Alkaloide Strychnin und Brucin, deren Tetrahydro-Verbindungen⁵⁾ beschreibt, haben wir festgestellt, daß die Absorption des Wasserstoffs beim Strychnin bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre und bei Zimmertemperatur bei einer Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff stehen blieb.

10 g Strychnin werden in 200 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung

¹⁾ B. 41, 2938 [1908]. ²⁾ D. R.-P. Nr. 230724; C. 1911, I, 522.

³⁾ A. Skita, B. 42, 1633 [1909].

⁴⁾ Die Alkaloide wurden mir von den Chemischen Fabriken Knoll & Co. in Ludwigshafen und C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof freundlichst zur Verfügung gestellt.

Skita.

⁵⁾ A. 301, 315; B. 34, 3291 [1901].

und 2 cem einer 1-prozentigen Lösung von Gummi arabicum zugefügt. In einer Stunde werden unter dem Überdruck von 1 Atmosphäre 0.38 l Wasserstoff aufgenommen (ber. 0.36 l). Die reduzierte Lösung, mit Ammoniak alkalisch gemacht, erstarrt zu einem Krystallbrei, der scharf abgesaugt, auf dem Tonteller getrocknet und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Hierbei bleibt das Palladium vollständig ungelöst, wird abfiltriert und das Alkaloid in kleinen weißen Nadeln erhalten.

Das Dihydro-Strychnin hatte den Schmp. 209—210°.

$C_{21}H_{24}O_2N_2$ (336). Ber. C 75.00, H 7.14.

Gef. » 75.09, » 7.34.

Die in der Literatur als Iso-Strychninsäure oder Dihydro-Strychnin¹⁾ bekannte Substanz, welche u. a. Tafel²⁾ bei Erhitzen des Strychnins mit Barytwasser erhielt, ist nicht identisch mit dem eben beschriebenen Dihydro-Strychnin. Denn Iso-Strychninsäure ist eine Säure und läßt sich nicht zu Tetrahydro-Strychnin reduzieren; dies ist aber beim Dihydro-Strychnin der Fall.

Als das Strychnin unter einem Überdruck von 3 Atmosphären unter Erwärmung mit Wasserstoff behandelt wurde, entstand ausschließlich das Tetrahydro-Strychnin, welches Tafel bei seinen elektrolytischen Reduktionen erhalten hatte.

Diese Reduktion fand in einer auf 70° erwärmten Lösung statt, und die Absorption der theoretischen Menge Wasserstoff war bereits in einer halben Stunde beendet. Die Base wurde, wie vorher beschrieben, isoliert und aus Methylalkohol in Krystallen vom Schmp. 202° erhalten.

Auf ganz gleiche Art wird auch das Brucin in das sehr schön krystallisierende Dihydro-Brucin übergeführt.

10 g Brucin absorbieren in 1 Stunde 0.36 l Wasserstoff (ber. 0.34 l). Das Dihydro-Brucin bildet kugelige Aggregate aus Essigester vom Schmp. 115°.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ (396). Ber. C 69.19, H 7.07.

Gef. » 69.27, » 7.21.

Nur in seltenen Fällen trat bei diesen glatt verlaufenden Reduktionen eine Gelbfärbung des Palladiums ein, bevor die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen war.

Wie nun Hr. Dipl.-Ing. W. Meyer zuerst bei der Hydrierung des Camphens zu Dihydro-Camphen³⁾ zeigte, kann auch dieser Nachteil vermieden werden.

Bei den Opium-Alkaloiden Morphin und Kodein erfolgte diese Reduktion unter Zufügung genügender Menge Salzsäure in der wasserklaren Lösung des Palladiumchlorürs ebenso glatt,

¹⁾ Beilstein III, 942 (694). ²⁾ A. 268, 245.

³⁾ Über diese Versuche wird in Kürze noch besonders berichtet werden.
Skita.

wie in der schwarzen hydrosolischen des Palladiums. Erst nachdem eine Absättigung der ungesättigten Substanz mit Wasserstoff eingetreten ist, fällt das Palladium vollständig aus der Lösung aus und kann so leicht quantitativ regeneriert werden.

Diese Reduktion erfolgt also nicht in kolloidaler Lösung, und es ist daher jede Art von Schutzkolloidentbehrlich. Man hat zur Durchführung dieser Reduktionen die Lösung der zu reduzierenden Substanz lediglich mit verdünnter Salzsäure, einer Spur Palladiumchlorür und Wasserstoff zu behandeln.

Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen den in Betracht kommenden Palladiumverbindungen. Mit dieser Auffassung steht in Einklang, daß die Reduktionen mit Platinchlorid in allen Fällen ebenso verliefen, und daß sie sich bei Hinzufügung größerer Mengen Salzsäure immer mehr und mehr verlangsamen.

Die Alkaloide Morphin und Kodein absorbierten in Form ihrer leicht löslichen Hydrochloride nach dieser einfachen Methode sehr rasch je 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Dihydro-Morphin und Dihydro-Kodein. Das Dihydro-Morphin vom Schmp. 155—156° war identisch mit der von Oldenberg beschriebenen Substanz. Während jedoch Oldenberg zur Trennung der hydrierten Base vom Palladium die Malfitanosche Ultrafiltrationsmethode benutzte¹⁾, haben wir nach der Reduktion das Palladium abfiltriert und die alkalisch gemachte Lösung mit Kochsalz ausgesalzen. Die Ausbeute des aus Weingeist krystallisierten Dihydro-Morphins betrug 80% der Theorie, und diese Ausbeute war auch bei den übrigen Alkaloiden sehr leicht zu erreichen.

$C_{17}H_{21}O_3N$ (287). Ber. C 71.08, H 7.32.

Gef. » 71.00, » 7.22.

Auf ähnliche Weise wurde das Dihydro-Kodein erhalten.

10 g Kodein werden in 250 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure aufgelöst, der noch 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorür-Lösung oder 10 ccm einer 1-prozentigen Platinchlorid-Lösung hinzugefügt wurden. In 1 Stunde war 0.05 l mehr als die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff verbraucht. Die wasserklare Lösung wurde vom ausgefällten Palladium oder Platin abfiltriert, die Base mit Natriumchlorid ausgesalzen und aus Weingeist umkrystallisiert.

$C_{18}H_{23}O_3N$ (301). Ber. C 71.84, H 7.60.

Gef. » 71.76, » 7.64.

Das Dihydro-Codein zeigte den Schmelzpunkt 65°.

¹⁾ C. r. 139, 1221 [1904].

Auch die China-Alkaloide Chinin und Cinchonin nehmen unter diesen Bedingungen glatt 2 Atome Wasserstoff auf, unter Bildung der schön krystallisierenden Verbindungen Dihydro-Chinin (Schmp. 169°) und Dihydro-Cinchonin (Schmp. 268°).

Die Base wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und wie beim Kodein angegeben reduziert. Man fällt mit Alkali, trocknet und krystallisiert aus Benzol um.

Dihydro-Chinin, $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (326). Ber. C 73.62, H 7.97.
Gef. » 73.54, » 8.04.

Dihydro-Cinchonin, $C_{19}H_{24}ON_2$ (296). Ber. » 76.90, » 8.10.
Gef. » 76.62, » 8.27.

Diese beiden Verbindungen sind identisch mit den Alkaloiden¹⁾, die sich als Begleiter des Chinins in der Chinarinde vorfinden und die wie das Chinin als fiebertreibende Mittel bekannt sind.

Besonders begierig absorbierte das Piperin den Wasserstoff. Es ging unter Absorption von 4 Atomen Wasserstoff in das Tetrahydro-Piperin über, eine stark basische Flüssigkeit, vom Sdp.₁₄ = 261°.

10 g Piperin werden in 200 cem Wasser und 5 cem Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 aufgelöst. Hierzu kommen 5 cem Palladiumchlorür-Lösung von 1% oder 10 cem einer gleich starken Platinchlorid-Lösung. Im Laufe einer halben Stunde war bei einer Atmosphäre Überdruck die 4 Atomen Wasserstoff entsprechende Menge absorbiert worden (gef. 0.90 l, ber. 0.84 l). Die Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl von unangenehmem basischem Geruch mit Äther aufgenommen.

Ber. C 70.60, C 8.60.
Gef. » 70.85, » 8.34.

Während wir annehmen, daß bei den China-Alkaloiden sowie beim Piperin eine Absättigung der aliphatischen Doppelbindungen erfolgt ist, werden wir uns über diese Frage bei den Opium- und Strychnos-Alkaloiden erst nach Abschluß der im Gange befindlichen Arbeit äußern.

Alle Alkaloide, die auf diese Art unter Anwendung von Palladiumchlorid reduziert wurden, sind auch der Reduktion mit etwas größeren Mengen Platinchlorid unterworfen worden.

Dagegen ließ sich das Anwendungsgebiet dieser zuletzt beschriebenen Hydrierungen bis jetzt nicht auf die Strychnos-Alkaloide ausdehnen, da bei denselben auf Zusatz der Palladium- oder Platin-Lösung deren Doppelsalze ausfallen.

¹⁾ A. Hesse, A. 300, 42 [1898].

Die weitere Bearbeitung dieser hydrierten Alkaloide, sowie der katalytischen Reduktion der Xanthin-Basen ist von uns in Angriff genommen, und wir behalten uns daher ausführlichere Mitteilungen auf diesem Gebiete vor.

375. J. v. Braun:

Synthesen in der fettaromatischen Reihe. II.

(Mitbearbeitet von H. Deutsch und O. Kruber.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Vor einem Jahr¹⁾ konnte ich zeigen, daß man vom Phenylpropylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Cl$, aus, für welches ich eine neue Darstellungsmethode aus Tetrahydrochinolin ausgearbeitet hatte, unter Zuhilfenahme des Imidchlorid-Spaltungsverfahrens zu Verbindungen der normalen Phenylbutan-Reihe aufrücken kann, daß aus letzteren auf analogem Wege Verbindungen der Phenylpentan-Reihe erreicht werden können, und daß man diese noch bequemer durch Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf ein Gemenge von Benzol, C_6H_6 , und ϵ -Chloramyl-benzamid, $Cl.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, fassen kann.

Beim weiteren Ausbau dieser synthetischen Versuche in dem noch so wenig erforschten Gebiet fettaromatischer Substanzen galt es zunächst festzustellen, ob die von mir angewandte Methode des Aufbaues einer Reihe von Verbindungen aus der nächst niederen homologen Reihe die zweckmäßigste ist, oder durch eine noch ergiebigere und bequemere ersetzt werden kann, um dann mit Hilfe der so gewonnenen Erfahrungen die Versuche von der Phenylpentan-Reihe aus weiter nach oben fortzusetzen.

Es stehen uns, wenn wir einen Alkohol $X.OH$ oder ein ihm entsprechendes Halogenderivat $X.Cl$ zur Verfügung haben, heutzutage im wesentlichen drei Methoden zu Gebote, die einen Aufbau der Homologen $X.CH_2OH$ resp. $X.CH_2.Cl$ gestatten, und die alle drei neueren Datums sind:

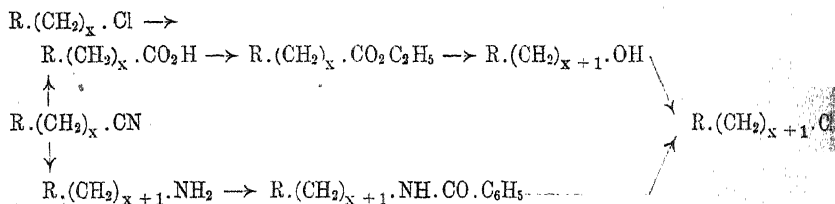
1. Die Kondensation mit Cyankalium, Verseifung des Nitrils $X.CN$ zur Säure $X.CO_2H$, Esterifikation zum Ester $X.CO_2C_2H_5$ und Reduktion des Esters zum Alkohol $X.CH_2.OH$ — nach Bouveault.

¹⁾ B. 43, 2837 [1910].

2. Die Umsetzung mit Magnesium zu $X.Mg.Cl$ und Überführung in den Alkohol $X.CH_2.OH$ durch Behandlung mit Trioxymethylen — nach Grignard.

3. Die Reduktion des Nitrils $X.CN$ zur Base $X.CH_2.NH_2$ und Umsetzung ihrer Benzoylverbindung mit Chlorphosphor zum Chlorid $X.CH_2.Cl$ — nach der von mir vielfach in den letzten Jahren angewandten Methode.

Bei der Anwendung dieser Reaktionen auf die Halogenwasserstoffester des Phenylpropylalkohols zeigte sich, daß sie alle ohne besondere Mühe zum Ziele führen und daß die Grignardsche Methode, die auch die kürzeste ist, die relativ besten Ausbeuten an Phenylbutylalkohol liefert. Die Sachlage ändert sich aber, sobald man zu den höheren Reihen übergeht: Die synthetische Wirkung des Magnesiums nimmt dann zu, die Ausbeute am gesuchten Alkohol wird geringer, und es bleibt nur die Wahl zwischen der Bouveaultschen und der Chlorphosphor-Methode, die, wie sich herausstellte, beide mit annähernd derselben Ausbeute zum Ziele führen, von denen aber die Chlorphosphor-Methode, wie aus beifolgendem Schema ersichtlich ist:



sich als kürzer erweist und namentlich dann den Vorzug verdient, wenn größere Mengen verarbeitet werden; denn die Reduktion eines Esters ist nur mit nicht allzu großen Quantitäten in einer Operation durchführbar, während die Chlorphosphor-Destillation mit beliebigen Mengen bewerkstelligt werden kann.

Mit Hilfe der beiden Methoden hat sich, ohne daß ihr Verlauf an Ergiebigkeit nachgelassen hätte, der Aufbau bis zur Phenylheptan-Reihe glatt durchführen lassen, und ich zweifle nicht, daß man mit ihnen noch ein gut Stück weiter in dem Gebiet fettaromatischer Verbindungen wird aufrücken können. Wir haben indessen von einer Ausdehnung der Versuche nach dieser Richtung einstweilen Abstand genommen, da sie im Augenblick kein wesentlich neues Moment bieten, und weil der synthetische Aufbau von im Benzolkern substituierten Verbindungen uns fürs erste nach verschiedenen Richtungen hin interessanter erscheint. Nur einen Versuch glaubten wir im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchungsreihe nicht un-

ausgeführt lassen zu müssen, die Feststellung, ob sich wohl auch Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$, nach dem oben geschilderten Schema in Phenyläthylchlorid, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$, bequem umwandeln läßt; das ist, wie wir fanden, der Fall, und wenn auch die Nitril-Reduktion hier weniger glatt wie in den höheren Reihen verläuft, so halten wir doch den so geschaffenen Zugang zu den Verbindungen der Phenyläthyl-Reihe für weit bequemer, als die anderen bisher bekannten.

Unter den in dieser Mitteilung beschriebenen fettaromatischen Verbindungen bieten ein gewisses Interesse und zwar in physiologischer Hinsicht die Alkohole und ihre Acetate: es zeigte sich nämlich erstens, was die Intensität des Geruches betrifft, daß diese Intensität mit zunehmender Entfernung des Hydroxyls vom Benzolkern immer mehr abnimmt, so daß auf den Phenylbutylalkohol, der fast so stark wie der Phenyläthyl- und Phenylpropylalkohol riecht, der etwas schwächer riechende Phenylamylalkohol, dann der schwach riechende Phenylhexylalkohol und endlich der ganz schwach riechende Phenylheptylalkohol folgt, und daß dieselbe Reihenfolge auch die Acetate aufweisen; und zweitens zeigte sich, was die Qualität des Geruchs betrifft, daß der Phenylbutyl- und der Phenylhexylalkohol wenig angenehm riechen, der Phenylamyl- und der Phenylheptylalkohol hingegen einen ungemein schönen (leider schwach haftenden) Geruch besitzen: ersterer nach Citronen, letzterer nach Rosen. Daß mit zunehmendem Molekulargewicht der Geruch schwächer werden kann (ohne daß eine entsprechende Verminderung der Flüchtigkeit zu beobachten wäre), ist an vereinzelten Beispielen bereits mehrere Male konstatiert worden; doch stand unseres Wissens noch nie eine so ausgedehnte Reihe von homologen Verbindungen, wie dies bei unseren Alkoholen der Fall ist, zur Verfügung. Ganz neuartig scheint uns die Oszillation der Qualität des Geruches zu sein, die ja natürlich auch nur bei einer genügend langen Reihe von Homologen klar wahrzunehmen ist. Wir hoffen, diese Beobachtungen durch weitere Synthesen in der fettaromatischen Reihe noch in eingehender Weise fortsetzen zu können, und werden demnächst über die bei den Aldehyden und Acetalen gesammelten Erfahrungen berichten.

I. Phenyl-äthylchlorid aus Benzylcyanid.

β -Chloräthylbenzol wird bekanntlich beim Chlorieren von Äthylbenzol nicht als einheitliches Produkt gebildet¹⁾, und die Darstellung des Bromids nach Grignard²⁾ über das Äthylbromid, das Brom-

¹⁾ E. Fischer und W. Schmitz, B. **39**, 2208 [1906].

²⁾ C. r. **138**, 1048 [1904].

phenetol, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und den Phenyläther des Phenyläthylalkohols, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, hinweg stellt einen langwierigen und namentlich in der ersten Phase mit schlechten Ausbeuten verlaufenden Weg dar, wie erst kürzlich¹⁾ die Versuche von A. Wohl und E. Berthold gezeigt haben. Auf der anderen Seite verfügen wir auch über keine bequemen Gewinnungsmethoden für den Phenyläthylalkohol, den zuletzt noch Wohl und Berthold aus Phenyläthylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$, und salpetriger Säure darzustellen versucht haben: sie erhielten hierbei, wie vorausszusehen war, ein Gemenge von Umsetzungsprodukten, aus dem der normale Alkohol nur in einer Ausbeute von 38 % und dazu noch in Grenzen von 5° siedend durch fraktionierte Destillation herausgearbeitet werden konnte.

Das aus Benzylecyanid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Phenyl-äthylamin bildet auch bei unserem Verfahren das Ausgangsmaterial, nur ist die Isolierung der freien Base überflüssig: man neutralisiert nach der Reduktion die alkoholische Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab, macht alkalisch und benzoylet nach Schotten-Baumann. Die feste Benzoylverbindung wird abgesaugt und braucht lediglich auf Ton getrocknet zu werden; sie enthält zwar kleine Mengen Benzamid, diese stören aber bei der nachfolgenden Destillation mit Chlorphosphor nicht im geringsten. Die Darstellung selbst größerer Mengen des Benzoylphenyläthylamins ist somit ungemein einfach, nur sind wie einleitend bemerkt, die Ausbeuten bei der Reduktion des Benzylecyanids geringer, als in den höheren Reihen: sie übersteigen, übereinstimmend mit den Angaben von Wohl und Berthold, niemals 50 %, so sorgfältig auch der Alkohol getrocknet sein mag. Nach dem Zusammenschmelzen mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid wird erst bei gewöhnlichem Druck das Phosphoroxychlorid abdestilliert, dann evakuiert man und setzt die Destillation im Vakuum fort, wobei um 100° herum das meiste übergeht; zum Schluß steigt die Temperatur bis über 150°, und man unterbricht die Destillation, sobald im Kühlrohr feste Teilchen erscheinen. Im Destillat zerstört man durch kaltes Wasser das Phosphoroxychlorid, dann nach dem kürzlich angegebenen Verfahren mit Hilfe von Alkohol und Chlorwasserstoff²⁾ das Benzonitril und erhält so eine Flüssigkeit, die unter 18 mm, einen nur geringen Rückstand hinterlassend, fast vollständig bei 94—96° überdestilliert und ganz reines β -Chloräthylbenzol darstellt. Die Ausbeute beträgt 65—70 % auf das Phenyläthylbenzamid berechnet, also über 30 % in Bezug auf das Benzylecyanid.

¹⁾ B. 43, 2175 [1910].

²⁾ B. 44, 1464 [1911].

II. Phenylbutan-Reihe.

Phenylpropylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Cl$, läßt sich, wie seinerzeit angegeben wurde, mit einer Ausbeute von rund 50 % über das Nitril, $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$ und Amin, $C_6H_5.(CH_2)_4.NH_2$, in Phenylbutylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$, umwandeln. Mit etwas größerer Ausbeute gelingt aus dem Nitril nach der Bouveaultschen Methode die Synthese des Alkohols $C_6H_5.(CH_2)_4.OH$, und noch besser gelingt dessen Darstellung nach Grignard, wobei aber das Phenylpropylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$, zum Ausgangspunkt dienen muß.

 γ -Phenyl-buttersäureäthylester, $C_6H_5.(CH_2)_3.CO_2C_2H_5$.

Wird γ -Phenylbuttersäure, die analysenrein in einer Ausbeute von 80 % aus ihrem Nitril durch Verseifung mit Alkali in alkoholischer Lösung gewonnen wird, in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in die Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade eine bis zwei Stunden lang ein lebhafter Strom trocknen Chlorwasserstoffs eingeleitet, so erhält man auf Zusatz von Wasser den Ester als ein Öl, das nach dem Waschen und Trocknen über Chlorcalcium fast ohne Vor- und Nachlauf bei $130-131^\circ$ (10 mm) übergeht. Die Ausbeute beträgt 95 %.

0.1614 g Subst.: 0.4451 g CO_2 , 0.1253 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 75.21, » 8.63.

 δ -Phenyl-butylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_4.OH$.

Zur Reduktion des Esters mit Natrium und Alkohol wurde nach der Vorschrift von Bouveault verfahren. Mehr wie 30 g Ester, die man, in der zehnfachen Menge heißen Alkohols gelöst, auf 35 g metallisches Natrium fließen läßt, lassen sich in einer Operation nicht verarbeiten, da sonst die Ausbeute an dem Reduktionsprodukt geringer wird. Man destilliert nach stattgefundener Auflösung des Natriums den Äthylalkohol zum größeren Teil ab, setzt zum Rückstand Wasser, nimmt den abgeschiedenen Phenylbutylalkohol in Äther auf, trocknet und fraktioniert. Er destilliert völlig konstant bei 140° (14 mm), ist ganz farblos, in Wasser unlöslich und zeichnet sich durch einen starken, aber wenig angenehmen Geruch aus.

0.2030 g Subst.: 0.5967 g CO_2 , 0.1755 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 80.16, » 9.60.

Die Ausbeute beträgt 70 %; aus der alkalisch-wäßrigen Flüssigkeit können beträchtliche Mengen γ -Phenylbuttersäure zurückgewonnen werden.

Das Phenylurethan des Phenylbutylalkohols bildet sich sehr leicht und kann durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 51—52°.

0.1506 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 745.5 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.O.CO.NH.C_6H_5$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.36.

Um den Phenylbutylalkohol nach der Grignardschen Methode zu gewinnen, setzt man γ -Phenyl-propylbromid mit Magnesium um, fügt trocknes und feingepulvertes Trioxymethylen zu und kocht auf dem Wasserbade 24 Stunden. Beim Verarbeiten der durch Säurezusatz zersetzten Reaktionsmasse erhält man einen niedrig (60—70° unter 10 mm) siedenden Vorlauf, der im wesentlichen aus Propylbenzol besteht, eine Hauptfraktion, die den Phenyl-butylalkohol enthält und deren Menge bei mehreren Versuchen 54—59 % betrug, und einen hochsiedenden Rückstand, der allem Anscheine nach im wesentlichen aus *symm.* 1.6-Diphenyl-hexan, $C_6H_5.(CH_2)_6.C_6H_5$, besteht, einstweilen aber nicht untersucht wurde.

δ -Phenyl-butylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_4.Br$.

Das δ -Phenylbutylbromid, das noch nicht dargestellt worden war und dessen wir bedurften, um die Grignardsche Reaktion beim Übergang von der Phenylbutan- zur Phenylpentan-Reihe zu verfolgen, bildet sich leicht aus dem Alkohol und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100°. Es ist farblos und siedet unter 12 mm bei 131—133°.

0.1976 g Sbst.: 0.1764 g AgBr.

$C_{10}H_{18}Br$. Ber. Br 37.56. Gef. Br 37.98.

III. Phenyl-pentan-Reihe.

Der

ε -Phenyl-amylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_5.OH$,

läßt sich aus Phenylbutylbromid, Magnesium und Trioxymethylen ganz ähnlich dem Phenylbutylalkohol erhalten, die Ausbeute sinkt hier aber bereits unter 50 %, während die Menge der höhersiedenden Nebenprodukte der Reaktion zunimmt, so daß in den noch höheren Reihen von einer Anwendung der Grignardschen Reaktion ganz Abstand genommen wurde. — Für die Gewinnung des Phenylamylalkohols kommt die Reaktion, die nur des theoretischen Interesses wegen untersucht wurde, übrigens nicht in Betracht, da man in dem ε -Phenyl-amylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$, ein gegenüber den Verbindungen der Phenylbutan-Reihe viel leichter zugängliches Ausgangsmaterial dafür besitzt. Das Chlorid läßt sich nämlich in bekannter Weise in das Acetat des Alkohols umwandeln, aus dem weiter der Alkohol selbst leicht isoliert werden kann.

Das ε -Phenyl-amylacetat, $C_6H_5.(CH_2)_5.O.COCH_3$, bildet sich, wenn man Phenylamylchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler mit gleichen Gewichtsmengen Kaliumacetat und Eisessig zum lebhaften Sieden erhitzt, und wird durch Wasser als ein angenehm riechendes Öl abgeschieden, das ohne Rückstand unter 12 mm bei 155° siedet.

0.1531 g Sbst.: 0.4232 g CO_2 , 0.1225 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.81.

Gef. » 75.39, » 8.95.

Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Wird die Verbindung mehrere Stunden mit überschüssigem Alkali in alkoholischer Lösung gekocht, so erhält man nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols und Zusatz von Wasser den ε -Phenyl-amylalkohol in theoretischer Ausbeute als farbloses, unter 20 mm bei 155° siedendes Öl.

0.1680 g Sbst.: 0.4969 g CO_2 , 0.1505 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.49, H 9.83.

Gef. » 80.20, » 9.96.

Mit Phenylisocyanat verbindet sich der Alkohol lebhaft zu einem Urethan, welches aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Wie bereits bemerkt, riecht der Phenylamylalkohol nach Citronen. Der Geruch ist äußerst angenehm, haftet aber weniger wie der des wertvollen Phenyläthylalkohols.

IV. Phenyl-hexan-Reihe.

Den Ausgangspunkt für die Synthese von Verbindungen der Phenylhexan-Reihe bildete das

ε -Phenyl-capronsäurenitril, $C_6H_5.(CH_2)_5.CN$,

welches aus Phenylamyljodid durch mehrstündiges Kochen mit der doppelt berechneten Menge Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung bereitet werden kann. Beim Fraktionieren des Rohprodukts erhält man einen geringen Vorlauf, dann bei $160-170^\circ$ (12 mm) eine aus fast reinem Nitril bestehende Hauptfraktion (ca. 90 % der Theorie) und einen geringen Rückstand. Das analysenreine Nitril siedet unter 13 mm bei $160-164^\circ$, und stellt eine farblose, auch beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit dar.

0.2352 g Sbst.: 0.7155 g CO_2 , 0.1804 g H_2O .

$C_{12}H_{15}N$. Ber. C 83.24, H 8.74.

Gef. » 82.97, » 8.58.

ε -Phenyl-capronsäure, $C_6H_5.(CH_2)_5.CO_2H$.

Die in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali ausgeführte Verseifung des Nitrils führt zu einer Säure, die durch Mineralsäuren

in öligor Form niedergeschlagen wird, bei starker Abkühlung fest wird, bei Zimmertemperatur wieder schmilzt und, wenigstens in nicht allzu großen Mengen, eine Destillation im Vakuum ohne merkliche Zersetzungserscheinungen verträgt. Sie geht unter 17 mm im wesentlichen zwischen 180° und 190° über, ist wasserhell und ziemlich geruchlos, während die wenigen Tropfen Vorlauf ein klein wenig nach Fettsäuren riechen.

0.1494 g Subst.: 0.4106 g CO₂, 0.1126 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.00, H 8.40.

Gef. » 74.96, » 8.43.

Vielleicht ist mit dieser Säure die ölige Substanz identisch, die vor mehreren Jahren¹⁾ v. d. Heide durch Reduktion der Styryltrimethylencarbonsäure, C₆H₅.CH:CH.CH₂.CH.CO₂H, gewonnen

hat, für die er aber keinen Siedepunkt angibt.

Das Silbersalz der Phenylcapronsäure fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der in möglichst wenig Ammoniak hergestellten Lösung der Säure als weißer, käsiger Niederschlag und ist recht lichtbeständig.

0.1073 g Subst.: 0.1888 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1446 g Subst.: 0.0520 g Ag.

C₁₂H₁₅O₂Ag. Ber. C 48.16, H 5.05, Ag 36.09.

Gef. » 47.99, » 5.32, » 35.88.

ε-Phenyl-capronsäure-äthylester, C₆H₅.(CH₂)₆.CO₂C₂H₅, wird genau in derselben Weise wie der Phenylbuttersäureester als farbloses Öl gewonnen, das nach einem sehr geringen Vorlauf unter 13 mm zwischen 161° und 163° überdestilliert, und in größerer Verdünnung ganz angenehm, aber nicht besonders charakteristisch riecht.

0.2377 g Subst.: 0.6612 g CO₂, 0.1963 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 76.36, H 9.09.

Gef. » 75.96, » 9.25.

Was die Ausbeuten betrifft, so lassen sich aus dem Rohnitritl (Sdp. 160—175°, 12 mm) ca. 80 % Säure, und aus der Rohsäure etwas über 90 % Ester gewinnen.

6-Phenyl-hexylamin, C₆H₅.(CH₂)₆.NH₂.

Die Reduktion des Phenylcapronsäurenitrils verläuft, wenn man Alkohol und die dreifach berechnete Menge Natrium anwendet, mit außerordentlich guter Ausbeute. Nach dem Ansäuern, Abtreiben des Alkohols und Alkalischemachen erhält man das phenylierte Hexylamin als ein Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen unter 15 mm fast ohne Vorlauf der Hauptmenge nach bei 144—146°

¹⁾ B. 37, 2101 [1904].

und ganz zum Schluß innerhalb weiterer vier Grade übergeht. Die Ausbeute beträgt über 75 %.

0.0996 g Sbst.: 0.2968 g CO₂, 0.0861 g H₂O. — 0.2486 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.36, H 10.73, N 7.91.

Gef. » 81.13, » 11.09, » 8.22.

Das Amin ist wasserhell, in Wasser unlöslich, riecht schwach basisch und zieht an der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an.

Das Pikrat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und selbst schwach alkoholhaltigem Äther und schmilzt bei 99–100°.

0.1656 g Sbst.: 0.3245 g CO₂, 0.0709 g H₂O.

C₁₂H₁₉N, C₆H₃N₃O₇. Ber. C 53.20, H 5.46.

Gef. » 53.44, » 5.33.

Das Platinsalz auf der anderen Seite ist sowohl in Wasser, wie in Alkohol fast ganz unlöslich. Es schwärzt sich bei 200° und schmilzt zwischen 216° und 220° unter Zersetzung.

0.1289 g Sbst.: 0.0312 g Pt.

Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.38.

Das Goldsalz endlich löst sich auch kaum in Wasser und schmilzt bei 71–72°.

0.0649 g Sbst.: 0.0312 g Au.

Ber. Au 38.14. Gef. Au 37.91.

Das quaternäre Jodmethylat, C₆H₅·(CH₂)₆·N(CH₃)₃J, ist leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser und läßt sich daraus gut umkristallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

0.2938 g Sbst.: 0.1984 g AgJ.

C₁₅H₂₆NJ. Ber. J 36.59. Gef. J 36.50.

Die Benzoylverbindung, C₆H₅·(CH₂)₆·NH·CO·C₆H₅, erhält man beim Benzoylieren in alkalisch-wäßriger Lösung als ein zähes Öl, das nur ganz langsam erstarrt; die auf Ton gut abgepreßte Verbindung schmilzt bei 59–61°.

0.1278 g Sbst.: 0.3801 g CO₂, 0.1003 g H₂O.

C₁₉H₂₃NO. Ber. C 81.14, H 8.25.

Gef. » 81.11, » 8.78.

6-Phenyl-hexylchlorid, C₆H₅·(CH₂)₆·Cl.

Wird Benzoylphenylhexylamin, das nur mit Alkali und Säure gewaschen und dann getrocknet zu werden braucht, mit PCl₅ zusammengeschmolzen, die resultierende gelbe, flüssige Masse erst bei gew. Druck durch Destillation vom Phosphoroxychlorid befreit und dann im Vakuum weiter destilliert, so geht alles bis auf einen geringen Rückstand unter allmählicher Temperatursteigerung bei 90–230° (15 mm) als gelbe Flüssigkeit über. Das Destillat wird wie beim

Phenyläthylchlorid vom Phosphoroxychlorid und Benzonitril befreit; das dann zurückbleibende Phenylhexylchlorid geht nach wenigen Tropfen Vorlauf fast der ganzen Menge nach bei 142—146° über; erst zum Schluß steigt die Temperatur ein wenig, und es bleibt ein kleiner Rückstand, der fest wird, sich als Phenyl-hexyl-benzamid erweist und dessen Vorhandensein natürlich darauf zurückzuführen ist, daß bei der Chlorphosphor-Destillation ein kleiner Teil des Imidchlorids übergeht, ohne der Spaltung



zu unterliegen.

Das Phenyl-hexylchlorid stellt eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem Geruch, der jedoch merklich schwächer ist wie der des Phenylamylchlorids.

0.1728 g Sbst.: 0.1248 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$. Ber. Cl 18.04. Gef. Cl 17.86.

Die Ausbeute beträgt 70 % auf das Phenylhexylamin bezogen, also 49 % in Bezug auf das als Ausgangsmaterial dienende Phenylamylchlorid.

6-Phenyl-hexyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{J}$,

kann aus dem Chlorid in der üblichen Weise mit Jodnatrium dargestellt werden, siedet bei 168—173° (15 mm), ist frisch bereitet farblos und zeichnet sich durch fast völlige Geruchlosigkeit aus.

0.1658 g Sbst.: 0.1377 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{J}$. Ber. J 44.09. Gef. J 43.90.

6-Phenyl-hexylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OH}$,

läßt sich aus dem Phenylcapronsäureäthylester genau so wie der Phenylbutylalkohol aus dem Phenylbuttersäureester darstellen. Das Reduktionsprodukt geht beim Fraktionieren fast vollständig zwischen 160° und 161° (13 mm) über und erweist sich als analysenrein.

0.1657 g Sbst.: 0.4896 g CO_2 , 0.1532 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.9, H 10.20.

Gef. » 80.6, » 10.34.

Der Geruch des neuen Alkohols ist merklich schwächer, wie der des Phenylamylalkohols, und nicht besonders angenehm. Die Ausbeute beträgt 73 % auf den Ausgangsester bezogen, also etwas über 50 % in Bezug auf das Phenylamylcyanid.

Das Acetat des Phenylhexylalkohols bildet sich wie das niedere Homologe aus Phenylhexylchlorid, Kaliumacetat und Eisessig, siedet unter 13 mm bei 166—168° und zeigt nur einen ganz schwachen Geruch.

0.1691 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.1315 g H₂O.

C₆H₅·(CH₂)₆·O·COCH₃. Ber. C 76.36 H 9.16.

Gef. » 76.62, » 8.70.

Wird Phenylhexylalkohol mit konzentrierter Salzsäure im Druckrohr bei 120° behandelt, so geht er in dasselbe Phenyl-hexylchlorid über, das aus Phenylhexylamin bereitet werden kann; das ist wichtig, weil es zeigt, daß auch hier die Chlorphosphor-Destillation ohne jede Veränderung der Kohlenstoffkette verläuft und dem Chlorid in der Tat die ihm oben zugeschriebene Konstitution zukommt. Ganz ähnlich läßt sich der Alkohol durch Erwärmen auf 125° mit rauchender Bromwasserstoffsäure (4-fache Menge) in das

6-Phenyl-hexylbromid, C₆H₅·(CH₂)₆·Br,

überführen, das unter 17 mm sehr konstant bei 160—161° siedet und noch schwächer wie das Chlorid riecht.

0.1546 g Sbst.: 0.1200 g AgBr.

C₁₂H₁₇Br. Ber. Br 33.18. Gef. Br 33.02.

V. Phenyl-heptan-Reihe.

Die Synthesen in der Phenyl-heptan-Reihe wurden genau so, wie in der Phenyl-hexan-Reihe ausgeführt; sie boten keine größeren Schwierigkeiten, und ihre einzelnen Etappen verliefen mit nicht schlechteren, z. T. sogar etwas besseren Ausbeuten, als bei den niederen Homologen.

6-Phenyl-önanthylsäurenitril, C₆H₅·(CH₂)₆·CN,

welches zum Ausgangspunkt diente, wurde in der üblichen Weise aus Phenylhexyljodid und Cyankalium dargestellt. Beim Fraktionieren des Rohprodukts erhält man unter 15 mm bei 165—173° einen kleinen, aus nur wenig verunreinigtem Nitril bestehenden Vorlauf, bei 173—178° eine aus ganz reinem Produkt bestehende Hauptfraktion, und einen über 180° siedenden Rückstand, der außer dem Nitril noch Amid enthält. Zur Entfernung des letzteren — das aber weder bei der Verarbeitung auf die Phenyl-önanthylsäure, noch auf das Phenylheptylamin erforderlich ist — löst man in Äther, fällt das Amid mit Ligroin und fraktioniert das Filtrat. Die Gesamtausbeute an reinem Nitril beträgt dann über 95 % der Theorie. Das Phenyl-önanthylsäurenitril stellt eine farblose, in Verdünnung intensiv riechende Verbindung von stark anhaftendem Geruch dar.

0.1578 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.1329 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₃H₁₇N. Ber. C 83.42, H 9.16, N 7.49.

Gef. » 83.21, » 9.42, » 7.68.

6-Phenyl-önanthylsäure, $C_6H_5.(CH_2)_6.CO_2H$.

Die dem Nitril entsprechende Säure erhält man beim Verseifen mit alkoholischem Kali, wie in der niederen Reihe als ein Öl; es läßt sich gleichfalls — wenigstens in nicht allzu großen Mengen — ohne merkliche Zersetzung destillieren, und zwar geht das meiste unter 17 mm zwischen 205° und 210° über. Die Säure ist in reinem Zustande ziemlich geruchlos.

0.2002 g Sbst.: 0.5544 g CO_2 , 0.1644 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.81.

Gef. » 75.52, » 9.02.

Das Silbersalz fällt wie das Silbersalz der Phenylcapronsäure als weißer, käsiger Niederschlag aus, ist aber im Gegensatz zu diesem sehr lichtempfindlich.

0.1758 g Sbst.: 0.0602 g Ag.

$C_{13}H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 34.48. Gef. Ag 34.24.

Das Amid, $C_6H_5.(CH_2)_6.CO.NH_2$, wird, nachdem es durch Waschen mit Ligroin von anhaftendem Nitril befreit worden ist (vergl. oben), durch Lösen in wenig Äther und Zusatz von Petroläther in schneeweißen Blättchen vom Schmp. 89° gewonnen.

0.2166 g Sbst.: 12.5 ccm N (20.5° , 763 mm).

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.75.

Der Äthylester endlich, $C_6H_5.(CH_2)_6.CO_2C_2H_5$, kann ganz wie die niederen Homologen mit Leichtigkeit als Öl dargestellt werden, das fast seiner Gesamtmenge nach unter 16 mm zwischen 175° und 177° überdestilliert.

0.1769 g Sbst.: 0.4981 g CO_2 , 0.1515 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.47.

Gef. » 76.80, » 9.58.

Der Ester riecht (in Verdünnung) unangenehmer, wie der Phenylcapronsäureester. Was seine Ausbeute betrifft, so läßt sich das Nitril mit 80% Ausbeute in den Ester der Phenylönanthylsäure verwandeln.

7-Phenyl-heptylalkohol, $C_6H_5.(CH_2)_7.OH$.

Unter genau denselben Bedingungen wie seine niederen Homologen liefert der Ester bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol ein Produkt, das unter 15 mm fast in der gesamten Menge bei $170-172^\circ$ übergeht, und nur einen kleinen Nachlauf innerhalb der nächsten drei Grade liefert. Die Verbindung stellt den analysenreinen Phenyl-heptylalkohol dar,

0.2016 g Sbst.: 0.6004 g CO_2 , 0.1847 g H_2O ,

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.50,

Gef. » 81.22, » 10.27,

und entsteht in einer Menge, die 66.5 % des Esters, d. h. 53 % des Phenyl-önanthylsäurenitrils oder rund 50 % des Phenylhexylchlorids, $C_6H_5.(CH_2)_6.Cl$ entspricht. Vom Phenyl-hexylalkohol unterscheidet sich der Körper durch seinen noch viel schwächeren Geruch, der aber ungemein angenehm ist und in charakteristischer Weise an Rosen erinnert.

Das Phenyl-heptylacetat, $C_6H_5.(CH_2)_7.O.CO.CH_3$, kann leicht gewonnen werden, wenn man den Alkohol mit Salzsäure in das weiter unten beschriebene Phenylheptylchlorid verwandelt und auf dieses Kaliumacetat und Eisessig einwirken läßt. Die neue Verbindung siedet völlig konstant bei 188—190° unter 24 mm und besitzt einen nur ganz schwachen, an Weinreben erinnernden Geruch.

0.1798 g Sbst.: 0.5057 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.92, H 9.47.

Gef. » 76.71, » 9.62.

7-Phenyl-heptylamin, $C_6H_5.(CH_2)_7.NH_2$.

Mit nur wenig schlechterer Ausbeute wie das Phenylcapronsäurenitril läßt sich das Phenyl-önanthylsäurenitril reduzieren. Das ganz wie dort isolierte basische Reduktionsprodukt geht beim Fraktionieren, abgesehen von wenigen Tropfen Vorlauf, unter 16 mm zwischen 159° und 160° ohne Rückstand über, besitzt deutlichen, nicht sehr unangenehmen, basischen Geruch, ist in Wasser fast unlöslich und zieht an der Luft stark Kohlensäure an. Die Ausbeute beträgt 72 %.

0.1595 g Sbst.: 0.5083 g CO_2 , 0.1665 g H_2O . — 0.1769 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{13}H_{21}N$. Ber. C 81.67, H 11.08, N 7.34.

Gef. » 81.78, » 10.99, » 7.61.

Das Pikrat ist in Alkohol spielend leicht löslich: in Wasser und Äther löst es sich schwieriger wie das niedere Homologe. Schmp. 120—122°.

0.1869 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{13}H_{21}N$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.34. Gef. N 13.61.

Das in Wasser kaum, in Alkohol sehr wenig lösliche Platinsalz schwärzt sich von 200° ab und schmilzt bei 210—213° unter Zersetzung.

0.1456 g Sbst.: 0.0358 g Pt.

Ber. Pt 24.61. Gef. Pt 24.55.

Das Goldsalz fällt zuerst als Öl aus, verwandelt sich aber bald in hellgelbe Krystallblättchen vom Schmp. 103°. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol spielend leicht löslich.

0.1058 g Sbst.: 0.0394 g Au.

Ber. Au 37.14. Gef. Au 37.24.

Das quaternäre Jodmethylat, $C_6H_5.(CH_2)_7.N(CH_3)_3J$, besitzt dieselben Löslichkeitseigenschaften wie das niedere Homologe. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 164°.

0.3131 g Sbst.: 0.2026 g AgJ.

$C_{16}H_{28}NJ$. Ber. J 35.13. Gef. J 34.98.

Die Benzoylverbindung konnte nur als dickes Öl gewonnen werden, welches noch weniger Tendenz zum Krystallisieren zeigte, wie das langsam festwerdende Benzoyl-phenylhexylamin.

7-Phenyl-heptylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_7.Cl$.

Zur Chlorphosphor-Destillation kann selbstverständlich die rohe Benzoylverbindung des Phenylheptylamins benutzt werden, nachdem sie bloß in ätherischer Lösung gut getrocknet worden ist. Die Destillation verläuft unter denselben Erscheinungen wie beim Phenylhexylbenzamid, und das Destillat wird in derselben Weise erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Salzsäure verarbeitet. Das resultierende Phenylheptylchlorid liefert beim Fraktionieren erst einen ganz geringfügigen Vorlauf, dann folgt bei $159-164^\circ$ (17 mm) die analysenreine Hauptfraktion, und es hinterbleibt schließlich ein ganz kleiner Rückstand, der wie in der Phenylhexyl-Reihe das Ausgangsamid darstellt.

Das Phenyl-heptylchlorid stellt eine ganz farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht besonders charakteristischem Geruch dar.

0.1745 g Sbst.: 0.4727 g CO_2 , 0.1473 g H_2O . — 0.1656 g Sbst.: 0.1111 g AgCl.

$C_{13}H_{19}Cl$. Ber. C 74.11, H 9.10, Cl 16.84.

Gef. » 73.87, » 9.48, » 16.58.

Die Ausbeute ist eine unerwartet gute, denn sie beträgt über 77 % auf Phenylheptylamin berechnet, also mehr, als bei der Chlorphosphor-Destillation der niederen fettaromatischen Basen und auch der reinen aliphatischen Amine bis jetzt beobachtet worden ist. Mit Jodnatrium gekocht, geht das Phenylheptylchlorid leicht in das

Phenyl-heptyljodid, $C_6H_5.(CH_2)_7.J$

über, welches nach einem geringen, noch chlorhaltigen Vorlauf unter 17 mm der Hauptsache nach bei $179-184^\circ$ ganz farblos und ohne Zersetzung übergeht.

0.1803 g Sbst.: 0.1396 g AgJ.

$C_{13}H_{19}J$. Ber. J 42.04. Gef. J 41 85.

Mit Trimethylamin vereinigt sich das Jodid ziemlich schnell zu einer quartären Verbindung, die sich mit der durch erschöpfende Methylierung des Phenylheptylamins erhaltenen identisch erweist (Schmp. 164°). Das ist wichtig, weil es zeigt, daß auch in der Phenylheptan-Reihe die Chlorphosphor-Destillation den Phenylheptyl-Komplex ebenso intakt läßt, wie dies stets bis jetzt bei dieser Reaktion beobachtet worden ist.

Das dritte Halogenderivat der Phenylheptan-Reihe, das

Phenyl-heptylbromid, $C_6H_5.(CH_2)_7.Br$,

kann man leicht aus dem Phenylheptylalkohol durch zweistündiges Erwärmen auf 125° mit der vierfachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten. Es destilliert ohne Zersetzung unter 15 mm bei $170-175^\circ$ und riecht ebenso schwach wie das Chlorid.

0.1700 g Sbst.: 0.1243 g AgBr.

$C_{13}H_{19}Br$. Ber. Br 31.36. Gef. Br 31.11.

376. Anton Kailan: Über das spezifische Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25° .

(Eingegangen am 4. Oktober 1911.)

Durch eine Reihe von Jahren habe ich eine große Anzahl von Bestimmungen der Veresterungsgeschwindigkeit organischer Säuren in wasserarmem und wasserreicherem Alkohol ausgeführt¹⁾, wobei der Wassergehalt des wasserarmen Alkohols nach dem spezifischen Gewichte bei 25° berechnet wurde mit Benutzung der von Mendelejeff²⁾ für diese Temperatur angegebenen Werte. Den Alkohol stellte ich mir, wie dies Mendelejeff getan hatte, durch Trocknen über Kalk her. Nun fand aber L. W. Winkler³⁾ für seinen absoluten Alkohol, den er durch Trocknen mit Calcium erhalten hatte, bei 25° ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht als der zuletzt genannte Forscher, nämlich 0.78509 statt 0.78522. Dadurch ist, wie ich bereits vor ca. 2 Jahren ausführte⁴⁾, eine Unsicherheit in der Wassergehaltsangabe für meine Versuche von etwa 0.04 % oder 0.018 Molen pro Liter bedingt.

Um nun zwischen den beiden Zahlen entscheiden und eventuell eine entsprechende Korrektur an meinen Formeln anbringen zu können, habe ich mir aus genau nach der Winklerschen Vorschrift gereinigtem, ca. 99.8-proz. Alkohol durch zweimalige Destillation über Calciumspänen absoluten hergestellt. Von letzterem wurde unter Be-

¹⁾ B. **39**, 1054 [1906]; Wiener Sitzungsberichte, math.-naturw. Kl., Abt. IIb, **115**, 341, 799 [1906]; **116**, 55, 459, 471, 573, 605, 829, 869, 975, 1043, 1069, 1093 [1907]; **117**, 513, 775 [1908]; A. **351**, 186 [1906].

²⁾ Pogg. Ann. **138**, 239 [1869].

³⁾ B. **38**, 3612 [1905].

⁴⁾ Z. El. Ch. **15**, 106 [1909]. Vergl. auch dort die Gründe, weshalb ich früher an den Zahlen von Mendelejeff, entgegen der Angabe von Winkler, festhalten zu dürfen glaubte.

nutzung eines in 1_{10}° geteilten, von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt kurz vorher geeichten Thermometers eine Reihe von Dichtemessungen — alle Angaben beziehen sich auf den luftleeren Raum — ausgeführt.

Das benutzte Pyknometer — eine Modifikation der Sprengel'schen Form — hatte bei 25° einen Inhalt von 40.1607 ± 0.0002 cm.

Für den Alkohol wurden nun für $d \frac{25.00^{\circ}}{4^{\circ}}$ die nachstehenden 7 Werte gefunden 0.7851 35, 27, 17, 38, 32, 22, 30; im Mittel also 0.785129 ± 0.000003 . Ein Teil des so erhaltenen Alkohols wurde abermals über Calciumspänen destilliert und das spezifische Gewicht der Mittelfraktion bestimmt. Es wurde 0.785125 gefunden, also innerhalb der Versuchsfehler der gleiche Wert wie vor der Destillation. Demnach kann für das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols bei 25° **0.78513** angenommen werden, wobei unter Berücksichtigung eines Fehlers in der Temperaturbestimmung von $0.01^{\circ 1)}$ die Unsicherheit kaum mehr als eine Einheit der 5. Dezimale betragen dürfte. Dieser Wert stimmt mit dem Winklerschen (0.78509) innerhalb der bei letzterem möglichen Versuchsfehler — es kommen Abweichungen in seinen Zahlen bis zu 5 Einheiten der 5. Dezimale vor — überein, weicht aber nicht unwesentlich von dem Mendelejeffs (0.78522) ab. Dadurch wird eine Korrektur bei meinen eingangs erwähnten Versuchen nötig. Da aber dort stets auch das spezifische Gewicht des verwendeten Alkohols angegeben wurde, bietet diese Umrechnung keinerlei Schwierigkeiten: Es ist der Wassergehalt um 0.03 % oder 0.013 Mole pro Liter größer als dort angenommen war, und in den betreffenden Formeln ist ein um diesen Betrag niedrigerer Wert, d. h. für w stets ($w - 0.013$), einzusetzen.

Nun hat, wie erwähnt, L. W. Winkler das spezifische Gewicht des mit Calcium getrockneten Alkohols bestimmt, andererseits H. Goldschmidt²⁾ mit solchem Alkohol Veresterungsversuche angestellt, dagegen sind Veresterungsversuche mit Calcium-Alkohol unter gleichzeitiger Angabe von dessen spezifischem Gewichte nicht bekannt.

Daher wurden mit dem in der Rede stehenden Alkohol noch Veresterungsversuche angestellt, und zwar mit Benzoesäure und Chlorwasserstoff als Katalysator, und die so gewonnenen Zahlen mit den von Goldschmidt gleichfalls mit Calcium-Alkohol erhaltenen Werten verglichen.

¹⁾ Die Einstellung auf die Temperatur von 25° geschah im Thermostaten, die Temperaturablesung erfolgte mit der Lupe.

²⁾ Ph. Ch. 60, 728 [1907].

In den nachstehenden Tabellen ist $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, wobei a die Anzahl ccm Barytlauge bedeutet, die ursprünglich, x die Anzahl, die nach t Stunden zur Neutralisierung der in 5 ccm Mischung enthaltenen Benzoesäure nötig waren, während c den Verbrauch für Chlorwasserstoff anzeigt. A , C und w geben die Konzentrationen von Benzoesäure, Salzsäure und Wasser in Molen pro Liter; w ist gleich der Hälfte der bis zur Zeit t durch die Reaktion entstandenen Wassermenge. Die unter »w berechnet« angeführten Werte sind mit Hilfe der Goldschmidtschen Formel $w = \frac{0.15 (k_0 - k)}{k}$ gewonnen, wobei das k_0 aus den Mittelwerten der beiden von Goldschmidt und Uddy für $C = 0.1$ angegebenen Versuche zu 0.00705 bestimmt wurde.

Tabelle 1.

$C = 0.1488$; $A = 0.0967$; $c = 8.25$;
 $a = 5.36$.

$C = 0.0730$; $A = 0.0969$; $c = 4.05$;
 $a = 5.37$.

t	a-x	k·10 ⁵	$\frac{k}{10C} \cdot 10^5$	w · 10 ³	
				gef.	ber.
0.45	5.33	—	—	—	—
7.4	4.56	951	639	7	15
10.75	4.22	968	651	10	12
22.5	3.26	961	646	19	14
29.55	2.84	934	628	23	18
48.9	1.98	885	595	30	28
70.3	1.33	861	579	36	33
Mittelwerte		908	610	27	23

t	a-x	k·10 ⁵	$\frac{k}{10C} \cdot 10^5$	w · 10 ³	
				gef.	ber.
0.2	5.37	—	—	—	—
22.1	4.18	492	674	11	7
48.0	3.21	466	638	20	16
69.1	2.61	454	621	25	20
96.1	2.01	444	608	30	24
101.8	1.92	439	601	31	26
120.3	1.66	424	580	33	32
Mittelwerte		446	610	28	23

Die berechneten Werte stimmen innerhalb der möglichen Versuchsfehler gut mit den gefundenen überein. Die meisten Abweichungen (10 von 12) liegen in dem Sinne, daß die berechneten Werte kleiner als die gefundenen sind, was darauf hindeutet, daß der von mir benutzte Alkohol eher noch um einige Millimole wasserärmer, sicher aber nicht wasserreicher als der Goldschmidtsche war¹⁾.

Was nun die Frage anbelangt, ob die reaktionskinetische Methode der gewöhnlichen, die den Wassergehalt aus dem spezifischen

¹⁾ Die hier vernachlässigte Abweichung der k von der Proportionalität mit der Chlorwasserstoff-Konzentration kommt, wie die Goldschmidt-Uddyschen Versuche für $C = 0.1$ und 0.2 und meine beiden obigen Versuchsreihen erkennen lassen, bei diesen geringen Unterschieden der C und dem kleinen absoluten Wert der C noch nicht merklich im Betracht.

Gewichte ermittelt, überlegen sei, so habe ich dies seinerzeit¹⁾ für wasserreicheren Äthylalkohol verneint, unterhalb 0.1 % Wassergehalt dagegen bejaht. Dieses letztere Urteil bedarf nunmehr einer Revision. Bei genügender Sorgfalt bei der Temperaturbestimmung fällt es nicht schwer, das spezifische Gewicht des Äthylalkohols auf mindestens 3 Einheiten der 5. Dezimale (das 10-fache des Fehlers im Mittelwerte der 7 obigen Bestimmungen) genau zu bestimmen, was 0.01 % im Wassergehalte oder etwa 4 Millimolen Wasser pro Liter entspricht.

Genauer ist aber auch kaum die reaktionskinetische Methode selbst unter 0.1 %. Denn nach der früher erwähnten Goldschmidtschen Formel: $k = \frac{0.15 k_0}{0.15 + w}$ ist $dk = -\frac{k^2}{0.15 k_0} \cdot dw$; setzen wir $dw = 0.004$, so erhalten wir für den prozentischen Fehler des k , also für $\frac{100 dk}{k} = -\frac{0.4 k}{0.15 k_0}$. Für den nicht zu verwirklichenden Grenzfall der größten Empfindlichkeit dieser Methode, wenn $k = k_0$ ist (für $w = 0$) würde also $\frac{100 dk}{k} = -\frac{0.4}{0.15} = \text{ca. } 2\frac{1}{2} \%$, für 0.1 % Wasser ($w = 0.044$) aber $\frac{100 dk}{k} = -\frac{0.4}{0.194} = \text{ca. } 2 \%$.

Da nun aber die k sich kaum mit größerer Genauigkeit als etwa 2 % bestimmen lassen, so folgt, wie oben bemerkt, daß selbst unter 0.1 % Wassergehalt die reaktionskinetische Methode der Wasserbestimmung aus dem spezifischen Gewichte beim Äthylalkohol nicht überlegen ist. Daß bei noch größerem Wassergehalt die letztere Methode sogar entschieden die genauere ist, zeigt das seinerzeit²⁾ von Goldschmidt gegebene Beispiel, in welchem statt des wahren Wassergehaltes von 0.40% reaktionskinetisch 0.43% berechnet wurde, was also einem Fehler von 13 Millimolen, d. h. dem Dreifachen der oben für die spezifische Gewichtsbestimmung angegebenen Fehlergrenze, entspricht.

Anders liegen natürlich die Verhältnisse bei einem Medium, bei welchem Wasserzusatz einen geringeren Einfluß auf das spezifische Gewicht hat als beim Äthylalkohol. Da wird die reaktionskinetische Methode gute Dienste leisten.

¹⁾ Z. El. Ch. **15**, 106 [1909]. ²⁾ Z. El. Ch. **12**, 432 [1906].

377. F. W. Semmler und H. Schoßberger:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.
(Zusammensetzung des ätherischen Öles von *Xanthoxylum*
***aubertia* Cordemoy [*Evodia aubertia* Cordemoy] und**
***Xanthoxylum alatum* Roxb.)**

(Eingegangen am 1. August 1911.)

Das ätherische Öl von *Xanthoxylum aubertia* (*Evodia aubertia* Cordem.) wurde von Schimmel & Co.¹⁾ näher untersucht; es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung der Öle und ihre Eigenschaften nicht immer konstant sind. So wurde ein Öl erhalten, das $d_{15} = 0.9052$, $\alpha_D = -62^\circ 10'$ zeigte; ein anderes Ölmuster ergab: $d_{15} = 0.9708$, $\alpha_D = -19^\circ 20'$.

Das ätherische Öl von *Xanthoxylum alatum* Roxb. wird aus Früchten eines zu den Rutaceen gehörigen Strauches zu 3.7 % gewonnen, der in den Gebirgen des nördlichen Bengalen, sowie in China vorkommt; bei weiterer Destillation wurden noch 0.9 % einer kristallinischen Substanz gewonnen. Das Öl zeigte: $d = 0.8653$, $\alpha_D = -23^\circ 35'$, $n_D = 1.48131$.

»Die bei der Destillation erhaltene Substanz bildete nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol farb- und geruchlose, optisch inaktive Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 83° . Sie löste sich äußerst leicht in Äther, Chloroform und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol, Benzol und Petroläther, die sich alle drei sehr gut zum Umkrystallisieren der Substanz eignen; in Wasser war sie unlöslich. Mit einer Säure hat man es hier nicht zu tun, vielmehr scheint eine phenol- oder lactonartige Verbindung vorzuliegen, wie daraus hervorgeht, daß die Substanz nicht mit Alkalicarbonatlösung reagiert, wohl aber mit den Lösungen der kautischen Alkalien, aus denen sie durch Ansäuern wieder abgeschieden wird. Mit Benzoylchlorid trat zwar beim Erwärmen lebhafte Reaktion ein, doch war die Ausbeute an der erhaltenen Benzoylverbindung nur gering, der größere Teil der Substanz war unverändert geblieben. Die Benzoylverbindung bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol derbe, bei 89° schmelzende Krystalle.«

Die ätherischen Öle von *Xanthoxylum aubertia* (*Evodia aubertia*) und von *Xanthoxylum alatum* wurden uns von der Firma Schimmel & Co. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Ätherisches Öl von *Xanthoxylum aubertia* (*Evodia aubertia*).

Das Öl wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach mehrfachem Fraktionieren wurden folgende Hauptfraktionen gewonnen:

¹⁾ Schimmel & Co., Ber. April 1907, 112.

I. Sdp₁₆. 70–80° (2–3%), II. Sdp₁₆. 115–130° (80–90%),
 III. Als Rest hinterblieb ein Körper (ca. 10%), der alsbald erstarrte.

Fraktion I wurde mehrere Male über Natrium destilliert und zeigte
 alsdann folgende Konstanten: $d_{20} = 0.8248$, $n_D = 1.49775$, $\alpha_D = + 30^\circ$.

0.1357 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.1464 g H₂O.

C₁₀H₁₆. Ber. C 88.2, H 11.80.

Gef. » 87.08, » 12.07.

Wir haben es in vorliegendem Körper mit einem Terpen zu tun,
 das, seinen Konstanten nach, zweifellos zu den *aliphatischen Terpenen*
 gehört. Seine physikalischen Konstanten stellen es in die Nähe des
 Ocimens oder Allo-Ocimens; die geringe Menge gestattete eine weitere
 Untersuchung nicht. Das Terpen zeigt große Polymerisationsfähigkeit.
 Ein großer Teil des über Kalium und Natrium destillierten Öls hatte
 alsdann den Sdp₁₆. = 140–150°, $d_{20} = 0.8248$, $n_D = 1.47751$.

0.1462 g Sbst.: 0.4641 g CO₂, 0.1592 g H₂O.

Gef. C 86.57, H 12.18.

Fraktion II. $d_{20} = 0.9781$, $n_D = 1.52030$, $\alpha_D = - 21^\circ$.

Die Untersuchung der zweiten Fraktion gestaltete sich sehr
 schwierig, da sich die Bestandteile durch weitere fraktionierte Destil-
 lation nicht trennen ließen und die Analyse kein einheitliches Re-
 sultat ergab.

0.1324 g Sbst.: 0.3805 g CO₂, 0.1122 g H₂O.

Gef. C 78.38, H 9.42.

Erst folgendes Verfahren gestattete es, einen näheren Einblick in
 die Zusammensetzung dieses Gemenges zu erhalten.

8 g der Fraktion II werden mit 14 g verdünnter Kaliumperman-
 ganatlösung in 500 g Wasser unter Eiszusatz vorsichtig 3 Stunden
 geschüttelt. Nach vollendeter Oxydation wurde mit Wasserdampf
 abdestilliert und das Destillat unter Aussalzen mit Äther ver-
 schiedene Male ausgezogen. Der Äther hinterließ ein Öl, das, im
 Vakuum destilliert, folgende Konstanten zeigte: Sdp₃. = 116–125°,
 $d_{20} = 0.9192$, $n_D = 1.50618$, $\alpha_D = - 45^\circ$. Auch diese Konstanten
 sprachen noch nicht für die Reinheit der Fraktion. Aus diesem
 Grunde wurde sie wiederholt über Natrium destilliert; nunmehr
 wurde eine Fraktion von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp₃. =
 119–123°, $d_{20} = 0.8781$, $n_D = 1.49900$, $\alpha_D = - 58^\circ$.

Zweifelloos liegt noch ein Sesquiterpen vor.

Mol.-Ref. ber. C₁₅H₂₄ 67.76, gef. 68.19.

0.1401 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.1154 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 12.52, H 87.76.

Gef. » 11.8, » 82.2.

Danach gehört dieses Sesquiterpen ohne Zweifel zu den monocyclischen Sesquiterpenen und in eine Reihe mit dem Carlinen, Zingiberen und Limen. Von den 3 doppelten Bindungen, die in dem Molekül enthalten sind, stehen keine benachbart, wie ein vorläufiger Versuch mit Natrium und Alkohol zeigte, da das Sesquiterpen größtenteils unverändert erhalten wurde. Mit Salzsäure wurde kein fester Körper erhalten, wonach das »Evoden«, wie dieses Sesquiterpen bezeichnet werden soll, mit Limen nicht identisch zu sein scheint. Dieses Sesquiterpen dürfte in dem Rohöl zu ca. 20—30% enthalten sein. Selbstverständlich wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieses Sesquiterpen ebenfalls angegriffen, so daß leider keine größere Menge zur weiteren Untersuchung zur Verfügung stand.

Viel eher aber als das Sesquiterpen wird der zweite Körper, der in der Fraktion II enthalten ist, von Kaliumpermanganat angegriffen, seine Oxydationsprodukte sind hauptsächlich saurer Natur und finden sich in der alkalischen, vom Braunstein abgesaugten, wäßrigen Lösung.

Als diese wäßrige Lösung angesäuert wurde, fiel eine Säure aus, die sich als identisch erwies mit der Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$. Als Schmelzpunkt ergab sich 180—181°, während für die Veratrumsäure (3,4-Dimethoxy-benzoesäure) 179—180° angegeben wird¹⁾.

0.1290 g Sbst.: 0.2817 g CO_2 , 0.0658 g H_2O .

$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.56, » 5.67.

Danach ist in der Hauptfraktion II zweifellos ein Körper vorhanden, der bei der Oxydation Veratrumsäure liefert. Es lag nahe, anzunehmen, daß entweder Methyleugenol oder Methylisoeugenol vorhanden ist; da diese Fraktion aber, wie wir oben zeigten, ein Sesquiterpen enthält, so ist aus den physikalischen Konstanten schwer zu ersehen, welcher von diesen Körpern vorliegt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Fraktion mit amylalkoholischer Kalilauge zwei Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Danach zeigte diese Fraktion nunmehr folgende Daten: $Sdp_3 = 127—132^\circ$, $n_D = 1.55416$, $\alpha_D = -8^\circ$, $d_{20} = 1.0210$. Dieser Versuch zeigte, daß der Brechungsexponent ganz bedeutend zugenommen hat, woraus folgt, daß im Öl Methyl-eugenol und nicht Methylisoeugenol vorliegt.

Zur weiteren Charakterisierung wurde aus der ursprünglichen Fraktion II ein Bromid dargestellt; es wurde erhalten das Tribrom-methyl-eugenol, $C_6H_2Br(OCH_3)_2 \cdot C_2H_5Br$ ²⁾, vom Schmp. 78°, während

¹⁾ Graebe und Borgmann, A. 158, 282.

²⁾ Bertram und Gildemeister, J. pr. [2] 39, 354.

reines Brom-methylisoeugenol-dibromid ebenfalls bei 78° schmilzt.

Die mit amylalkolischem Kali behandelte Fraktion ergab mit Brom ein Bromid vom Schmp. 101—102°, welches Methylisoeugenol-dibromid darstellt¹⁾.

Hieraus folgt unzweifelhaft, daß in der Fraktion II Methyl-eugenol vorhanden ist, und zwar findet sich dieser Körper zu ungefähr 40—60% in dem Rohöle.

Fraktion III. Der Rückstand, wie oben erwähnt, erstarrte zum Teil. Es läßt sich nunmehr durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge diesem Rückstande sowohl wie dem eigentlichen Rohöle ein Körper entziehen. Angesäuert scheidet die alkalische Lösung Krystalle ab, die, mehrmals umkrystallisiert, den Schmp. 85° zeigen. Bromiert gab dieser feste Körper ein gelbes, krystallisiertes Bromid vom Schmp. 187°, das die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_4Br$ zeigt. Die erwähnten Krystalle vom Schmp. 85° erweisen sich, wie später festgestellt wurde, als identisch mit Phloracetophenon-dimethyläther, $C_{10}H_{12}O_2$ (vergl. weiter unten).

Ätherisches Öl von Xanthoxylum alatum.

Das uns übersandte Rohöl zeigte: $d_{20} = 0.8632$, $n_D = 1.4795$, $\alpha_D = -23^\circ$. Dieses ätherische Öl enthält einen festen Körper vom Schmp. 85°, der uns von den HHrn. Schimmel & Co. abgetrennt ebenfalls zur Verfügung gestellt wurde.

Nachdem dem Rohöle dieser feste Körper durch verdünnte Alkalilösung entzogen war, wurde es fraktioniert destilliert. Es wurden im wesentlichen 2 Fraktionen erhalten.

Fraktion I. Sdp₀. 50—60°; ca. 80% destillierten über.

0.1160 g Subst.: 0.3739 g CO₂, 0.1254 g H₂O.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.2, H 11.8.

Gef. » 87.91, » 12.01.

Fraktion II. Sdp₁₅. 90—120°.

Drittens ergibt sich eben jener erwähnte feste Körper vom Schmp. 85°, der dem Öl noch nicht ganz entzogen war.

Die Daten ergaben: $d_{20} = 0.840$, $n_D = 1.47457$, $\alpha_D = -26^\circ$. Diese Daten stimmen auffallend mit dem Sabinen überein, nur, daß das Sabinen rechts dreht (α_D ca. +61°).

Monohydrochlorid, $C_{10}H_{16}HCl$. Um weitere Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zur Charakterisierung zu gewinnen, haben wir trockne Salzsäure in das Terpen, das in Schwefelkohlenstoff gelöst war, eingeleitet. Es wurde erhalten eine Fraktion vom Sdp₁₀.

¹⁾ Ciamician und Silber, B. 23, 1165 [1890].

= 83–87°, $d_{20} = 0.959$, $n_D = 1.4824$, $\alpha_D = -11^\circ$. Das Sabinenhydrochlorid hatte folgende Daten: $Sdp_{10} = 83-86^\circ$, $d_{20} = 0.97^\circ$, $n_D = 1.48337$, $\alpha_D = +5.5^\circ$).

Also auch hier wieder wurde ein Produkt erhalten, daß entgegen-gesetzt drehte. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ergab sich, daß obiges Hydrochlorid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit folgenden Eigenschaften enthielt: $Sdp_9 = 52-58^\circ$, $d_{20} = 0.8275$, $n_D = 1.4582$, $\alpha_D = -17^\circ$. Das Sabinenhydrochlorid gibt reduziert einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: $Sdp_9 = 57-60^\circ$, $d_{20} = 0.8184$, $n_D = 1.4566$, $\alpha_D = -12^\circ 30'$ (10-mm-Rohr)²).

Den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ haben wir dann ozonisiert, um ein Spaltungsprodukt zu erhalten. Das zersetzte Ozonid gab eine Säure vom Sdp_{10} . 174–180°.

Um eventl. das Sabinenketon aus dem Terpen, das »Xanthoxylen« bezeichnet werden soll, zu erhalten, haben wir dieses Terpen ozonisiert; das Ozonid ergab zuletzt einen Körper vom $Sdp_{14} = 102-106^\circ$, $d_{20} = 0.9612$, $n_D = 1.47064$, $\alpha_D = +14^\circ$; das Sabinenketon zeigt: $d_{20} = 0.955$, $n_D = 1.470$, $\alpha_D = -24.41^\circ$ ³). Das vorliegende Keton gab ein Semicarbazon vom Schmp. 123°, während das Semicarbazon des Sabinenketons bei 141° schmilzt.

Aus allen diesen Versuchen, die angestellt wurden, konnte die Identität des im Rohöl vorkommenden Terpens mit Sabinen nicht festgestellt werden, wenngleich es sehr nahe liegt anzunehmen, daß eventl. *l*-Sabinen vorliegt.

Weitere Untersuchungen, die mit dem geringen Material nicht weiter ausgeführt werden konnten, müssen diese Frage erst entscheiden.

Fraktion II. Diese Fraktion, die nur in geringer Menge (ca. 5–10%) im Rohöl vorkommt, lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 210–211° und ein Semicarbazon von 221°. Im ersten Semicarbazon dürfte das des Cuminaldehyds vorliegen.

Fraktion III des Rohöls enthält, wie oben erwähnt, einen festen Körper vom Schmp. 85°, der einer näheren Untersuchung unterworfen wurde.

0.1214 g Sbst.: 0.2702 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — 0.1105 g Sbst.: 0.2461 g CO_2 , 0.0625 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 60.70, 60.74, » 6.04, 6.28.

¹) Eigene Bestimmung; vergl. auch Semmler, B. 40, 2963.

²) Semmler, B. 40, 2963 [1907]. ³) Wallach, A. 359, 267.

Um die Zusammensetzung dieses Phenols, um das es sich zweifellos handelte, da es an Alkali geht und nicht an Soda. festzustellen, wurde dargestellt das Monobromprodukt $C_{10}H_{11}BrO_4$ vom Schmp. 187° .

0.1379 g Subst.: 0.2236 g CO_2 , 0.9526 g H_2O .

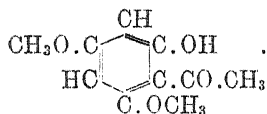
$C_{10}H_{11}BrO_4$. Ber. C 43.67, H 4.03.

Gef. » 43.66, » 4.18.

In Essigsäureanhydrid gekocht, wurde erhalten das Acetyl-derivat, $C_{12}H_{14}O_5$, vom Schmp. 107° .

Mit Dimethylsulfat methyliert, ergab der Körper ein Methyl-derivat, $C_{14}H_{14}O_4$, vom Schmp. 103° .

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß in dem festen Körper vom Schmp. 85° der Phloracetophenon-dimethyläther von folgender Konstitution vorliegt:



Dieser Körper wurde von Friedländer und Schnell¹⁾ und von Kostanecki und Tambor²⁾ studiert.

Es wird angegeben für die Acetylverbindung der Schmp. $106-107^\circ$, für den Methyläther $C_{10}H_{12}O_4$ der Schmp. 103° ; für das Monobromid der Schmp. 187°).

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß in beiden ätherischen Ölen, sowohl von Xantkoxylum aubertia als auch von Xanthoxylum alatum vorkommt: der feste Körper vom Schmp. 85° , der identisch ist mit dem Phloracetophenon-dimethyläther; in den übrigen Bestandteilen finden sich aber in beiden ätherischen Ölen, wie aus obiger Untersuchung hervorgeht, wesentliche Unterschiede.

Breslau, Technische Hochschule, im Juli 1911.

¹⁾ B. 30, 2152 [1897].

²⁾ B. 32, 2262 [1899].

³⁾ R. Jonas; Schimmel & Co., Ber. April 1909, 150.

378. Wilhelm Steinkopf und Alexander Supan:
Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. XI. Mitteilung¹⁾.
Über α -Nitro-isobuttersäure.

[Aus den Chemischen Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universitäten Breslau und Würzburg.]

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Durch die Darstellung von Nitroessigsäure²⁾ und von α -Nitropropionsäure³⁾ sind wir über die Eigenschaften von primären und sekundären α -Nitrocarbonsäuren⁴⁾ unterrichtet worden. Inzwischen sind übrigens auch von anderer Seite⁵⁾ auf dem analogen Wege, der zur Nitroessigsäure führte, die Kaliumsalze von zwei weiteren sekundären α -Nitrocarbonsäuren, nämlich von α -Nitro-valeriansäure und α -Nitro-*n*-capronsäure, gewonnen worden. Die freien Säuren konnten bis jetzt nicht dargestellt werden.

Tertiäre α -Nitrocarbonsäuren waren bisher nicht bekannt. Wir haben daher die einfachste Säure dieser Art, die α -Nitro-isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOH}$, dargestellt und beschreiben im Folgenden ihre Gewinnung und ihre Eigenschaften.

Als Ausgangsprodukt benutzten wir das α -Nitro-isobuttersäurenitril, das von Piloty⁶⁾ durch Oxydation von α -Nitroso-isobuttersäurenitril mit Chlor bzw. Salpetersäure schon früher erhalten

¹⁾ X. Mitteilung, J. pr. [2] **83**, 453 [1911].

²⁾ Steinkopf, B. **42**, 3925 [1909]; J. pr. [2] **81**, 119 [1910].

³⁾ Steinkopf und Supan, B. **43**, 3239 [1910].

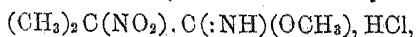
⁴⁾ Wir bezeichnen als primäre Nitrocarbonsäuren solche mit der Gruppe $\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{COOH}$, also die Nitroessigsäure selbst, als sekundäre solche mit der Gruppe $.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{COOH}$ und als tertiäre solche mit der Gruppe $:\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOH}$.

⁵⁾ Schmidt und Dieterle, A. **377**, 30 [1910]. Merkwürdig ist, daß diese Säuren saure Kaliumsalze bilden, während von der Nitroessigsäure und der α -Nitropropionsäure nur die neutralen Alkalisalze auch bei Einwirkung von nur einer Molekel Alkali erhalten werden konnten. Diese sauren Salze sind intensiv gelb gefärbt (das saure Phenylhydrazinsalz der Nitroessigsäure ist übrigens farblos, s. B. **42**, 3929 [1909]). Wenn diese Körper, für die ein Konstitutionsbeweis nicht erbracht ist, wirklich Salze von α -Nitrocarbonsäuren sind, so wäre ihre Farbe vielleicht durch das Zusammenwirken von Nitro- und Carboxylgruppe, ähnlich wie bei den Salzen von Dinitrokörpern, bedingt, die beide an der Salzbildung teilnehmen, so daß ihnen die Formel $\text{R}.\text{CH} \begin{Bmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{COO} \end{Bmatrix} \text{Me}$ zukäme.

⁶⁾ Piloty, B. **31**, 1878 [1898]; Piloty und Graf-Schwerin, B. **34**, 1863 [1901].

wurde. Da aber Piloty eine genaue Darstellungsmethode des Nitrils nicht angibt, und wir beim Arbeiten nach seiner Vorschrift nur sehr mangelhafte Ausbeuten erhielten, haben wir eine neue ausgearbeitet, indem wir das Nitronitril, unter Verzicht der Isolierung des Nitrosnitrils, direkt aus dem durch Anlagerung von wasserfreier Blausäure an Acetoxim erhaltenen α -Hydroxylamino-isobuttersäurenitril¹⁾ durch Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung in ziemlich guter Ausbeute gewannen, wobei übrigens das von Piloty beschriebene Nebenprodukt gar nicht oder in nur sehr geringer Menge auftrat. Dabei wird zunächst das Permanganat unter Bildung des Nitrosnitrils, das sich durch eine auftretende blaue Farbe bemerkbar macht, bis zum Manganoxysalz reduziert; bei der weiteren Oxydation zum Nitronitril tritt Reduktion des Permanganats nur mehr bis zum Braunstein ein.

Durch direkte Verseifung konnten wir das Nitril in die Säure nicht überführen. Wir haben es daher mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht, wobei wir eigentlich, analog wie beim Trichlor-acetonitril²⁾ und Nitro-acetonitril³⁾, infolge der auch hier anwesenden negativen Nitrogruppe die Bildung von α -Nitro-isobuttersäure-amid erwarteten, einem Körper, der schon früher durch Verseifen des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure erhalten worden ist⁴⁾. Indessen trat hier merkwürdigerweise in fast quantitativer Ausbeute normale Bildung von Nitro-isobutyrimido-methyläther-Chlorhydrat,



ein. Durch Zersetzung mit Wasser wurde hiéaus unter Abspaltung von Chlorammonium der noch unbekannte α -Nitro-isobuttersäuremethylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{COOCH}_3$, als farbloses, unter vermindertem Druck unzersetzt siedendes Öl gewonnen, das durch Ammoniak in das schon erwähnte α -Nitro-isobuttersäure-amid übergeführt werden konnte. Während nun die Nitroessigsäure und die α -Nitropropionsäure aus ihrem Nitril, Amid bzw. Ester nur durch alkalische Verseifung erhalten werden konnten, ließ sich eine solche beim Nitro-isobuttersäureester auf keine Weise durchführen. Wohl aber erhielten wir die gewünschte α -Nitro-isobuttersäure, wenn wir den Ester entweder mehrere Wochen mit gewöhnlicher, konzentrierter Salzsäure, oder rascher, nämlich schon nach mehreren Tagen, wenn wir ihn mit

¹⁾ v. Miller und Plöchl, B. 25, 2070 [1892]; Münch, B. 29, 62 [1896].

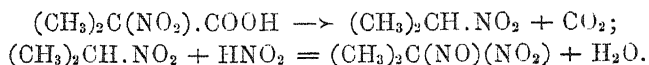
²⁾ Steinkopf, B. 40, 1643 [1907].

³⁾ Steinkopf, B. 42, 617 [1909]; s. a. die folgende Abhandlung.

⁴⁾ Piloty und Graf Schwerin, loc. cit.

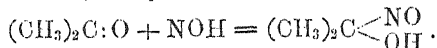
einer bei der Temperatur einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gesättigten wäßrigen Chlorwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäßen ruhig stehen ließen. Dabei fiel die Säure in fast reiner Form in dicken, prismatischen Krystallen vom Schmp. 93—94° aus; durch Ausäthern des mit Eis verdünnten salzsauren Filtrats konnte eine weitere Menge noch reinerer Säure vom Schmp. 95° erhalten werden.

Der Konstitutionsbeweis der Säure konnte außer durch die Analyse dadurch erbracht werden, daß eine wäßrige Lösung des durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhaltenen Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt wurde. Dabei trat unter Kohlendioxyd-Entwicklung Bildung eines blauen Öles ein, das bald zu weißen Krystallen erstarrte, die nach Schmelzpunkt und Analyse sich als identisch mit Propyl-pseudonitrol erwiesen. Die Reaktion ist also folgendermaßen verlaufen:



Die α -Nitroisobuttersäure unterscheidet sich von der Nitroessigsäure und von der α -Nitropropionsäure besonders dadurch, daß sie nicht wie jene hygroskopisch ist. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol und Äther, weniger in kaltem, leicht in heißem Chloroform und sehr wenig in Schwefelkohlenstoff. Aus heißem Schwefelkohlenstoff läßt sie sich, allerdings nur bei großer Vorsicht und unter beträchtlichen Verlusten, umkrystallisieren. Sie hält sich, trocken aufbewahrt, längere Zeit unverändert; schließlich zerfließt sie unter Gasentwicklung zu einem blauen Öle, das vermischt ist mit farblosen, blau schmelzenden Krystallen. Dabei tritt gleichzeitig Entwicklung von salpetriger Säure auf. Wir haben in Gemeinschaft mit Hrn. L. Hug versucht, dieses blaue Öl zu identifizieren; dies ist uns aber, da wir bei der Schwierigkeit der Herstellung der Säure genügend große Mengen nicht zur Verfügung hatten, bisher nicht gelungen. Daß der blaue Körper eine echte Nitrosoverbindung ist, geht daraus hervor, daß er in sehr schöner Weise die Liebermannsche Reaktion gibt. Übrigens entsteht auch beim Schmelzen der Säure zunächst unter Kohlendioxyd-Entwicklung ein farbloses Öl, das bei weiterem vorsichtigem Erhitzen unter plötzlicher Zersetzung sich blau färbt, um dann zu einem weißen, festen Körper zu erstarren, der beim Erhitzen nicht mehr schmilzt, sondern verkohlt. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser tritt ebenfalls unter Gasentwicklung Blaufärbung und Entwicklung eines stechenden, für viele Nitrosokörper typischen Geruches ein; dabei scheidet sich gleichzeitig eine kleine Menge einer festen, in Wasser schwer löslichen Substanz aus. Auch beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln.

wie Xylol oder Nitrobenzol, tritt die blaue Färbung ein, in letzterem allerdings nur für ganz kurze Zeit, um sofort wieder zu verschwinden. Das einfachste wäre, mit Piloty¹⁾, der irrtümlicherweise schon früher glaubte, α -Nitroisobuttersäure in Händen gehabt zu haben, anzunehmen, daß die Säure sich in Kohlendioxyd und sekundäres *ac*-Nitropropan, und dieses wieder in Aceton und Nitrosyl spaltet. Unter Addition des Nitrosyls an das Aceton würde sich dann ein Nitrosoalkohol bilden können, entsprechend der Gleichung:



Indessen würde sich dieser doch wahrscheinlich leicht in Acetoxim umlagern; letzteres nachzuweisen, gelang uns bisher nicht. Die Untersuchungen hierüber sollen fortgesetzt werden.

Der hohe Schmelzpunkt der α -Nitroisobuttersäure ist einigermaßen merkwürdig. Während von den drei nicht substituierten Säuren — Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure — letztere den tiefsten Schmelzpunkt hat und von den entsprechenden α -bromierten Säuren die α -Bromisobuttersäure allerdings höher als die α -Brompropionsäure, aber immer noch tiefer als die Bromessigsäure schmilzt, liegt von den drei α -nitrosubstituierten Säuren der Schmelzpunkt der α -Nitroisobuttersäure auffallenderweise am höchsten²⁾.

Auf dem Spatel in der Flamme erhitzt, schmilzt die Säure unter Gasentwicklung, um dann ähnlich der Nitroessigsäure und α -Nitropropionsäure schwach zu verpuffen.

Außer dem Ammoniumsalz, das, wie erwähnt, durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure gewonnen werden kann, aber so zersetzlich ist, daß es schon nach 24 Stunden unter Bildung flüchtiger Bestandteile vollständig verschwindet, haben wir versucht, das Natriumsalz herzustellen. Wir erhielten auch beim Zufügen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung zur alkoholischen Lösung der Säure einen weißen Niederschlag, der seinem Verhalten nach in der Hauptsache das gewünschte Natriumsalz war, der Analyse nach aber mit durch teilweise Zersetzung entstandenem Natriumcarbonat verunreinigt war.

Beim Zufügen von Phenylhydrazin zur ätherischen Lösung der Säure entsteht das Phenylhydrazinsalz, das beständiger als das der Nitroessigsäure ist.

¹⁾ Piloty, loc. cit.

²⁾ Schmelzpunkte von: Essigsäure +16.7°, Propionsäure —36.5°, Isobuttersäure —79°, Bromessigsäure 50—51°, α -Brompropionsäure 24.5°, α -Bromisobuttersäure 48°, Nitroessigsäure 88—89°, α -Nitropropionsäure 61.5°, α -Nitroisobuttersäure 95°.

Experimentelles.

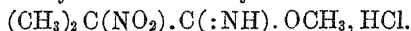
 α -Nitro-isobuttersäurenitril, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{CN}$.

5 g Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril werden in 50 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine mit 8 g konzentrierter Schwefelsäure versetzte, 5-prozentige, wäßrige Lösung von 8.5 g Kaliumpermanganat allmählich hinzu, indem man die Temperatur nicht über 30° steigen läßt. Anfangs tritt klare Lösung unter Blaufärbung ein, später scheidet sich Braunstein ab. Am Schlusse der Operation soll das Permanganat nach längerem Stehen nicht mehr entfärbt werden. Man gibt dann Natriumbisulfatlösung in kleinen Mengen hinzu, bis aller Braunstein gelöst ist, sättigt die Lösung mit gepulvertem Kochsalz und äthert mehrfach aus. Der ätherische Auszug wird erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Sdp. 73° bei 12 mm Druck. Ausbeute 3.2 g.

0.1938 g Sbst.: 42.8 ccm N (25° , 752 mm.)

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 24.57. Gef. N 24.41.

Nitro-isobutyrimido-methyläther-Chlorhydrat,



5 g α -Nitro-isobuttersäurenitril und 1.5 g absoluter Methylalkohol werden in 25 g trockenem Äther gelöst; in diese Lösung wird unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 Stunden ist der salzsaure Imidoäther völlig in schönen, weißen Krystallen ausgefallen, die ohne weitere Reinigung lediglich nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen auf Ton zur Analyse verwandt wurden.

0.2426 g Sbst.: 0.1874 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.11.

 α -Nitro-isobuttersäure-methylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOCH}_3$.

Der salzsaure Imidoäther wird in nicht zu viel Wasser eingetragen. Dabei fällt ein Öl aus, das nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers im Vakuum rektifiziert wird. Sdp. 73 – 74° bei 12 mm Druck.

0.1483 g Sbst.: 0.2226 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.1207 g Sbst.: 10.5 ccm N (19.5° , 754.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 40.83, H 6.17, N 9.52.

Gef. » 40.64, » 5.73, » 9.98.

Läßt man den Ester mit dem dreifachen Volumen bei 0° gesättigten Ammoniaks stehen, so sind nach einigen Tagen am Boden

des Gefäßes schöne, große Krystalle entstanden, die dem Schmp. von 117—119° nach aus α -Nitro-isobuttersäure-amid bestehen. Aus den Mutterlaugen können durch Abdunsten im Vakuum weitere Mengen gewonnen werden.

α -Nitro-isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOH}$.

Je 2 g des Esters werden mit 10 ccm einer bei -10° bis -20° mit Chlorwasserstoff gesättigten wäßrigen Salzsäure im Einschmelzrohr oder in einer gut verschlossenen Stöpselflasche bei Zimmertemperatur, ohne zu schütteln, stehen gelassen. Schon nach wenigen Tagen beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die nach etwa 8 Tagen beendet ist. (Man kann auch mit gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure verseifen, doch dauert die Verseifung dann etwa sechsmal so lange.) Die Krystalle werden abfiltriert und im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 93—94°. Durch Ausäthern des mit Eiswasser verdünnten salzsauren Filtrats, Trocknen der ätherischen Lösung mit Phosphorpentoxyd und Abdunsten des Äthers über Kali und konzentrierter Schwefelsäure kann eine weitere Menge Säure vom Schmp. 95° gewonnen werden.

Analyse der direkt auskrystallisierten Säure:

0.1089 g Subst.: 0.1462 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 36.08, H 5.26.

Gef. » 36.61, » 5.99.

Analyse der durch Ausäthern gewonnenen Säure:

0.1863 g Subst.: 0.2469 g CO_2 , 0.0926 g H_2O . — 0.1198 g Subst.: 11 ccm N (18°, 746 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 36.08, H 5.26, N 10.52.

Gef. » 36.14, » 5.52, » 10.35.

Überführung der

α -Nitro-isobuttersäure in Propyl-pseudonitrol.

0.678 g α -nitro-isobuttersaures Ammonium, das durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure gewonnen war, wurde mit einer Lösung von 0.298 g (Theorie = 0.287 g) Natriumnitrit in 1 ccm Wasser versetzt und darauf mit einer Lösung von 0.8 g Schwefelsäure in 7 ccm Wasser unter Eiskühlung und Umschütteln angesäuert. Unter Kohlendioxyd-Entwicklung färbte sich die Flüssigkeit intensiv blau, und es schieden sich blaue Öltröpfchen ab, die sich bald zusammenballten. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, das schwach bläulich gefärbte Pseudonitrol abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Da die Menge zum Umkrystallisieren zu gering war, wurde sie nach gutem Pulvern nochmals mit

Natronlauge geschüttelt, filtriert, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.148 g; Schmp. 74–75° (angegeben in der Literatur 73–75°) unter Blaufärbung.

0.1388 g Sbst.: 28.8 ccm N (17°, 744 mm).

$C_8H_6O_3N_2$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.57.

Ammoniumsalz der α -Nitro-isobuttersäure. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine konzentrierte ätherische Lösung der Nitroisobuttersäure erstarrt das Ganze unter Ausscheidung des weißen Ammoniumsalzes. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Da eine Reinigung und ein Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei der Zersetzlichkeit der Substanz nicht möglich waren, wurde schon kurze Zeit nach der Herstellung analysiert. Die Analyse gibt daher etwas zu viel Stickstoff, wohl von etwas zurückgehaltenem Ammoniak.

0.1662 g Sbst.: 29.6 ccm N (25°, 751 mm).

$C_4H_{10}O_4N_2$. Ber. N 18.66. Gef. N 19.61.

Natriumsalz. (Bearbeitet von Leo Hug.) Zur alkoholischen Lösung der Säure wurde alkoholische Natriumäthylatlösung gegeben und der entstandene weiße Niederschlag nach dem Filtrieren mit Äther gewaschen und getrocknet.

0.1894 g Sbst.: 0.1160 g Na_2SO_4 .

$C_4H_6O_4NNa$. Ber. Na 14.84. Gef. Na 19.84.

In Wasser ist es leicht löslich; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure tritt Gasentwicklung und Blaufärbung ein. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es nicht.

Phenylhydrazinsalz. (Bearbeitet von L. Hug.) Zur alkoholischen Lösung der Säure wurde etwa dieselbe Menge Phenylhydrazin gegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich unter Erwärmung weiße Krystallblättchen ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wurden. Das Salz hält sich etwa einen Tag ziemlich unverändert; dann beginnt es, unter Rückbildung von Phenylhydrazin zu verschmieren.

0.0942 g Sbst.: 0.1727 g CO_2 , 0.0534 g H_2O .

$C_{10}H_{15}O_4N_3$. Ber. C 49.79, H 6.22.

Gef. » 49.98, » 6.30.

379. Wilhelm Steinkopf und Wiatscheslaw Malinowski: Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf negativ substituierte Nitrile.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Während im allgemeinen Imidoäther in Form ihrer Chlorhydrate aus Nitrilen, Alkoholen und Chlorwasserstoff hergestellt werden, eine Reaktion, die bei den vielen, von Pinner¹⁾ untersuchten aliphatischen Nitrilen niemals versagte und die auch in der aromatischen Reihe (fast immer durchführbar ist, beobachtete Steinkopf²⁾) seinerzeit die Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff, nämlich die des Trichlor-acetimido-methyläthers. Als er aber nach der Pinner'schen Methode aus Trichlor-acetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff das entsprechende Chlorhydrat herzustellen versuchte, erhielt er statt dessen trotz Kühlung mit einer Kältemischung Trichlor-acetamid, in dem offenbar das primär entstandene Imidoäther-Chlorhydrat trotz der tiefen Temperatur sich in Chlormethyl und Trichloracetamid gespalten hatte, entsprechend der Gleichung:



Diese leichte Spaltbarkeit eines Imidoätherchlorhydrates (sonst pflegen sich diese erst bei höherer Temperatur oder beim längeren Aufbewahren im angegebenen Sinne zu zersetzen) schob Steinkopf auf den negativen Charakter der anwesenden Chloratome, eine Annahme, die eine Stütze in dem Verhalten des die negative Nitrogruppe enthaltenden Nitro-acetonitrils³⁾ fand, das unter den gleichen Bedingungen ebenfalls statt des Imidoätherchlorhydrates Nitro-acetamid lieferte.

Danach war es recht merkwürdig, daß das in der voranstehenden Abhandlung von Steinkopf und Supan (S. 2892) beschriebene α -Nitroisobuttersäurenitril, das doch ebenfalls in α -Stellung die negative Nitrogruppe enthält, bei der gleichen Behandlung nicht das Amid, sondern in normaler Weise das Nitro-isobutyrimido-methyläther-Chlorhydrat lieferte. Es liegt also in der negativen Wirkungsweise der Nitrogruppe ein Unterschied vor derart, daß diese stärker ist, wenn die Nitrogruppe primär gebunden ist, und daß sie schwächer ist, wenn die Nitrogruppe sich in tertiärer Bindung befindet.

¹⁾ Pinner, Die Imidoäther, Berlin 1892, S. 4.

²⁾ Steinkopf, B. 40, 1643 [1907]. ³⁾ Steinkopf, B. 42, 617 [1909].

Es war nun im Hinblick auf diese Tatsachen von einem gewissen Interesse, andere negativ substituierte Nitrile hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Chlorwasserstoff und Methylalkohol zu untersuchen, um zu sehen, ob sich dabei eventuell gewisse Gesetzmäßigkeiten ergäben. Am nächsten lag es natürlich zu prüfen, wie sich ein mit einer sekundär gebundenen Nitrogruppe versehenes Nitril in diesem Falle verhielte. Indessen ist von derartigen Nitronitrilen nur das Phenyl-nitro-acetonitril, und auch das nur in Form seiner Salze, bekannt; es in freiem Zustande analysenrein herzustellen, war ja seinem Entdecker W. Wislicenus¹⁾ nicht gelungen. In Gemeinschaft mit A. Supan hat der eine von uns in der Tat freies Phenyl-nitro-acetonitril in krystallinem, analysenreinem Zustande erhalten; doch waren die Ausbeuten dabei so gering, daß an eine Weiterverarbeitung nicht gedacht werden konnte. Bei der Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff aber auf das in Äther suspendierte Kaliumsalz trat lediglich Bildung von Schmierem ein, aus denen ein krystallinisches Produkt nicht gefaßt werden konnte. Von weiteren Versuchen nach dieser Richtung wurde um so mehr Abstand genommen, als das Beispiel des Phenylnitroacetonitrils auch nicht ganz geeignet gewesen wäre, indem die Anwesenheit des wenn auch nur schwach sauren Phenyls das Bild der Wirkungsweise der sekundären Nitrogruppe eventuell getrübt haben würde. Zu einer eindeutigen Erledigung dieser Frage hätte es zum Beispiel des α -Nitropropionitrils bedurft, dessen Darstellung der eine von uns zusammen mit W. Butkiewicz zwar versucht hat, bisher aber nicht durchführen konnte.

So haben wir uns denn damit begnügt, eine Reihe halogensubstituierter Nitrile in ihrem Verhalten gegen Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu untersuchen, und zwar haben wir nur solche Nitrile geprüft, die das Halogen in α -Stellung enthalten, da aus den Untersuchungen Pinners, der z. B. aus β -Chlorbutyronitril²⁾, ferner aus Chloral-cyanhydrin³⁾ und aus Butylchloral-cyanhydrin⁴⁾ die entsprechenden Imidoätherchlorhydrate gewinnen konnte, hervorgeht, daß selbst mehrere Halogene in β - oder γ -Stellung einen Einfluß auf die Reaktion nicht ausüben, auch nicht, wenn, wie bei den erwähnten Cyanhydrinen, sich außerdem in α -Stellung eine Hydroxylgruppe befindet.

Wir haben nun außer den schon früher untersuchten Nitrilen (Trichlor- und Nitro-acetonitril sowie α -Nitro-isobuttersäurenitril) folgende Nitrile geprüft: Mono- und Dichlor-acetonitril, Mono-,

¹⁾ W. Wislicenus, B. 35, 1755 [1902].

²⁾ Pinner, loc. cit. S. 33. ³⁾ Ebenda S. 35. ⁴⁾ Ebenda S. 37.

Di- und Tribrom-acetonitril, Jod-acetonitril und Dichlornitro-acetonitril, indem wir jeweils in die absolut-ätherische Lösung des Nitrils und der äquimolekularen Menge Methylalkohol (zuweilen wurde ein kleiner Überschuß verwendet) Chlorwasserstoff unter Kühlung mit einer Kältemischung einleiteten. Dabei ergab sich folgendes Resultat:

Chlor-, Brom- und Jod-acetonitril lieferten die entsprechenden Imidoäther-Chlorhydrate, die durch die Analyse und die Überführung mit Wasser in die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodessigester charakterisiert wurden; Dibrom-acetonitril gab ein Gemisch von Imidoäther-chlorhydrat und Dibrom-acetamid; alle übrigen lieferten nur die entsprechenden Amide. Unter Berücksichtigung der schon früher untersuchten Nitrile gibt folgende Zusammenstellung ein übersichtliches Bild der erhaltenen Resultate:

Imidoäther-Chlorhydrate geben:	Imidoäther-Chlorhydrat und Amid gibt:	Amide geben:
$\text{CH}_2\text{Cl.CN}$ $\text{CH}_2\text{Br.CN}$ $\text{CH}_2\text{J.CN}$ $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{CN}$	$\text{CHBr}_2.\text{CN}$	$\text{CHCl}_2.\text{CN}$ $\text{CCl}_3.\text{CN}$ $\text{CBr}_3.\text{CN}$ $\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$ $\text{CCl}_3(\text{NO}_2).\text{CN}$

Danach übt ein Halogen in α -Stellung des Nitrils bei der Reaktion mit Alkohol und Chlorwasserstoff keinen Einfluß aus. Zwei Bromatome lassen schon die Neigung zur Bildung von Amid erkennen, wenn auch in der Hauptsache noch immer Imidoäther-chlorhydrat entsteht; zwei und drei Chlor-, sowie drei Bromatome bewirken, daß das ganze Chlorhydrat des Imidoäthers sich in Amid umsetzt. Die primäre Nitrogruppe wirkt ebenso stark wie zwei und drei Chlor: aus Nitro-acetonitril entsteht das Amid. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Wirkung der primären Nitrogruppe durch ihre Umwandlungsfähigkeit in die *aci*-Form bedingt ist, wie ja bekanntlich Nitrokörper auch sonst, z. B. mit Halogen oder salpetriger Säure, nur in der *aci*-Form reagieren. Die tertiäre Nitrogruppe im α -Nitro-isobuttersäurenitril, die eine derartige Umwandlungsfähigkeit nicht besitzt, vermag einen solchen Einfluß nicht auszuüben; in normaler Weise bildet sich hier der Imidoäther. Sonach scheint beim Dichlornitro-acetonitril, das ja ebenfalls nicht in der *aci*-Form zu reagieren vermag, trotzdem aber das Amid liefert, nicht der Einfluß der Nitrogruppe, sondern der der beiden Chloratome, wie im Dichlor-acetonitril selbst, bestimmend zu sein. Weitere Untersuchungen mit

noch darzustellenden tertiären, sowie insbesondere mit sekundären Nitronitrilen müßten eine Bestätigung dieser Annahmen bringen.

Da übrigens nach Pinners Untersuchungen die Imidoäther-chlorhydrate höherer Alkohole zuweilen beständiger sind als die niederer, haben wir auch versucht, aus Trichlor-acetonitril mit Äthylalkohol und mit Dimethyl-äthylcarbinol zu beständigeren Imidoäther-chlorhydraten zu kommen; aber auch hier erhielten wir stets das Amid.

Schließlich haben wir auch versucht, durch Kochen von Tribrom-acetonitril mit Methylalkohol analog dem Trichlor-acetonitril freien Tribrom-acetimido-methyläther darzustellen. Indessen erhielten wir trotz 5½-stündigen Kochens am Rückflußkühler auf dem Wasserbade nur unverändertes Nitril zurück.

Experimentelles.

I. Chlor-acetonitril und Methylalkohol.

In eine Lösung von 30 g Chloracetonitril und 13 g Methylalkohol in 80 ccm trockenem Äther wurde unter Kühlung mit einer Kältemischung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Sehr bald fällt das Chlorhydrat des Chlor-acetimido-methyläthers, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{:NH})$, HCl , in Form weißer Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 39 g.

0.1116 g Sbst.: 0.2252 g AgCl .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{ONCl}_2$. Ber. Cl 49.30. Gef. Cl 44.94.

Beim Eintragen in Wasser entstand als schweres Öl Chloressigsäuremethylester, der durch seine Überführung in das bei 120.5—121.5° schmelzende Chloracetamid (Schmelzpunkt angegeben zu 116° und 119°) identifiziert wurde.

0.1626 g Sbst.: 0.2491 g AgCl .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl}$. Ber. Cl 37.96. Gef. Cl 37.90.

II. Dichlor-acetonitril und Methylalkohol.

Eine Lösung von 13 g Dichloracetonitril und 3.8 g Methylalkohol in 25 ccm Äther wurde in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff behandelt. Es bildeten sich nach einiger Zeit weiße Krystalle, die, als sie sich nicht mehr vermehrten, abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 9.5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem sie sich ohne Bildung eines Öles lösen, zeigen sie den Schmp. 97—98° (Schmelzpunkt von Dichlor-acetamid angegeben zu 98°).

III. Trichlor-acetonitril und Äthylalkohol bzw. Dimethyl-äthyl-carbinol.

Bei der analogen Behandlung einer Lösung von 3 g Trichlor-acetonitril und 2 g Äthylalkohol in 8 ccm Äther mit Chlorwasserstoff bildeten sich Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt des Trichlor-acetamids von 141° zeigten. Dasselbe war der Fall, als statt Äthylalkohol Dimethyläthylcarbinol verwandt wurde.

IV. Brom-acetonitril und Methylalkohol.

Beim Behandeln einer Lösung von 6 g Bromacetonitril und 2 g Methylalkohol in 16 ccm Äther mit Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen bildete sich in fast quantitativer Ausbeute eine Krystallkruste feiner, weißer Nadeln, die der Analyse nach reines Brom-acetimidomethyläther-Chlorhydrat, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NH}) \cdot \text{HCl}$, sind. Sie wurden mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.3457 g Subst.: 24 ccm N (23° , 758 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{ONBr} \cdot \text{HCl}$. Ber. N 7.43. Gef. N 7.63.

Beim Eintragen in Wasser scheidet sich fast sofort Bromessigsäuremethylester ab, der durch seinen Siedepunkt von 142° (angegeben 144° unter Zersetzung), sowie durch das bei der Behandlung mit wäßrigem Ammoniak entstehende Brom-acetamid vom Schmp. 91° (angegeben 91°) charakterisiert wurde.

V. Dibrom-acetonitril und Methylalkohol.

Beim Behandeln einer Lösung von 5.1 g Dibromacetonitril und 1.4 g Methylalkohol in 15 ccm Äther mit Chlorwasserstoff entstanden über Nacht weiße Krystalle, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurden. Schon mit bloßem Auge sah man, daß sie aus zwei Arten von Krystallen bestanden, kleinen, die beim Eintragen in Wasser sich lösten und ein Öl ausfallen ließen, und längeren Nadeln, die sich im Wasser wenig lösten. Letztere schmolzen bei 153° (Schmelzpunkt vom Dibromacetamid = 156°). Alle Krystalle wurden im Wasser eingetragen; ein Teil blieb ungelöst und wurde abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt des Dibrom-acetamids = 156° . Der andere Teil (Dibromacetimidomethyläther-Chlorhydrat, $\text{CHBr}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NH}) \cdot \text{HCl}$) ging in Lösung und schied dann ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdunsten des Äthers dadurch als Dibrom-essigsäuremethylester charakterisiert wurde, daß es mit wäßrigem Ammoniak ebenfalls Dibromacetamid vom Schmp. 156° lieferte.

VI. Tribrom-acetonitril und Methylalkohol.

Eine Lösung von 5.5 g Tribromacetonitril und 0.65 g Methylalkohol in 15 ccm Äther wurde wie oben mit Chlorwasserstoff behandelt. Erst nach einer Stunde begannen sich Krystalle abzuscheiden, die am nächsten Morgen abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt des Tribrom-acetamids = 118—120° (angegeben = 120°).

VII. Jod-acetonitril und Methylalkohol.

In eine Lösung von 16.7 g Jodacetonitril und 3.2 g Methylalkohol in 15 ccm Äther wurde unter Kühlung mit Kältemischung 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff eingeleitet; nach einigem Stehen schieden sich Krystalle aus, die nach etwa 1 Stunde abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurden. Die Krystalle, die schwach gelblich waren, färbten sich auch im Vakuum so rasch dunkler, daß eine Analyse nicht gemacht werden konnte. Um sie als Jod-acetimido-methyläther-Chlorhydrat, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NH})$, HCl , zu charakterisieren, wurden sie in Eiswasser gegeben, in dem sie sich lösten, um bald ein rotes, schweres Öl ausfallen zu lassen, das nach dem Abtrennen, Trocknen mit Chlorcalcium und Entfärben mit etwas Quecksilber sich durch seinen Siedepunkt von 165—167° (angegeben 169—171°) sowie durch die Analyse als Jod-essigsäure-methylester erwies.

0.1354 g Sbst.: 0.1581 g AgJ.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{J}$. Ber. J 63.50. Gef. J 63.11.

VIII. Dichlor-nitro-acetonitril und Methylalkohol.

Beim analogen Behandeln einer Lösung von 4 g Dichlornitroacetonitril und 1 g Methylalkohol in 10 ccm Äther mit Chlorwasserstoff schied sich unter schwacher Blaufärbung ein geringer Niederschlag von Chlorammonium ab. Beim Einengen des Filtrates in luftverdünntem Raume blieb ein krystalliner Rückstand, der sich mit kochendem Wasser zersetzte, aus warmem Wasser aber in Krystallen anschoß, die den für Dichlor-acetamid charakteristischen Schmelzpunkt von 96° zeigten (angegeben 94—95°).

IX. Phenyl-nitro-acetonitril.

(Mitbearbeitet von A. Supan.)

aci-Phenyl-nitro-acetonitril-natrium, hergestellt nach der Vorschrift von W. Wislicenus¹⁾, wird durch Lösen in Wasser und Zufügen von Bleiacetatlösung in das Bleisalz übergeführt, das abfiltriert, gut aus-

¹⁾ Wislicenus, loc. cit.

gewaschen und zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Schwefelsäure sehr gut getrocknet wird. 5 g des Bleisalzes werden in 100 ccm völlig trockenem Äther unter Turbinieren suspendiert, und in diese Suspension wird unter Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit und unter Eiskühlung mit Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird filtriert und der Rückstand noch 4—5-mal in der gleichen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vereinigten ätherischen Filtrate werden im Schwimmexsiccator im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei hinterbleibt ein Öl, das nach etwa 15-stündigem weiterem Evakuieren im Dunkeln zu weißen Krystallen erstarrt, die bei 39—40° schmelzen und an der Luft sehr rasch zu einem dunkeln Öle zerfließen. Ausbeute ist sehr gering.

0.2263 g Sbst.: 0.4890 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.2182 g Sbst.: 33.4 ccm N (22.5°, 753 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 59.27, H 3.70, N 17.29.

Gef. » 58.92, » 4.36, » 17.14.

380. Wilhelm Steinkopf und Johann Sargarian: Über die Zusammensetzung des Tannins.

[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Vor zwei Jahren hat L. F. Iljin¹⁾ eine Reihe Handelstannine auf verschiedenen Wegen gereinigt und die Elementarzusammensetzung dieser gereinigten Tannine bestimmt. Dabei erhielt er Durchschnittswerte von C = 54.13 % und H = 3.22 %, während sonst im allgemeinen von den verschiedensten Chemikern viel niedrigere Werte für Kohlenstoff gefunden wurden²⁾, und er schloß hieraus, daß das Tannin mit der Digallussäure, die 52.13 % C und 3.41 % H verlangt, nicht, wie Nierenstein angibt, identisch sein könne. Auf den Irrtum, der ihm dabei bezüglich der Nierensteinschen Auffassung des Tannins unterlaufen ist, hat Nierenstein²⁾ selbst schon hingewiesen. Obwohl nun bei derartigen amorphen Körpern, wie auch Nierenstein betont²⁾, Elementaranalysen nicht von ausschlaggebender Bedeutung sind, waren die von Iljin gefundenen Werte im

¹⁾ Iljin, B. 42, 1731 [1909].

²⁾ Nierenstein, B. 42, 3553 [1909]; s. a. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe, Samml. chemischer und chemisch-techn. Vortr. 15, 219 [1910].

Gegensatz zu den übrigen doch so merkwürdig und übereinstimmend und sprächen, wenn sie richtig wären, doch so sehr gegen die Nierenscheinsche Auffassung des Tannins als eines Gemisches von Digallussäure und Leukotannin, daß wir zur Klarlegung dieser Verhältnisse eine Wiederholung der Iljinschen Versuche für zweckmäßig gehalten haben. Wir haben daher in ganz gleicher Weise Handelstannine verschiedener Herkunft nach den verschiedenen, auch von Iljin benutzten Methoden gereinigt und ihre Elementarzusammensetzung bestimmt. Wie aber aus unseren Versuchen hervorgeht, konnten die Angaben Iljins in keiner Weise bestätigt werden; die von uns erhaltenen Werte — im Mittel wurden gefunden $C = 52.69\%$ und $H = 3.77\%$ — stimmen vielmehr recht gut mit den auch sonst erhaltenen überein.

I. Angewandt: Gerbsäure »Kahlbaum«. Gereinigt nach der von Iljin¹⁾ modifizierten Waldenschen Methode mit Amylalkohol. Bei der Reinigung von zweimal 5 g Tannin wurden folgende Fraktionen erhalten: I = 2.7 g, II = 2 g, III = 3.2 g, IV = 2.3 g, V = 0.65 g, VI = 0.5 g. Analysiert wurde Fraktion IV.

0.4425 g Subst.: 0.8578 g CO_2 , 0.1533 g H_2O .

Gef. C 52.87, H 3.85.

II. Angewandt: Acid. tannic. puriss. leviss. von Th. Schuchardt; ebenfalls gereinigt nach der Methode von Walden. Aus zweimal 5 g Tannin wurden folgende Fraktionen erhalten: I = 0.9 g, II = 2.1 g, III = 1 g, IV = 0.6, V = 0.7 g, VI = 0.03 g. Analysiert wurde Fraktion III.

0.1573 g Subst.: 0.3036 g CO_2 , 0.0539 g H_2O . — 0.1567 g Subst.: 0.3027 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

Gef. C 52.64, 52.68, H 3.87, 3.74.

III. Angewandt: Acid. tannic. leviss. puriss. Ph. G. V. extraf. von Schering; gereinigt nach der Methode von Rosenheim und Schidrowitz²⁾.

50 g Tannin wurden in 250 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung mit 500 ccm wasserfreiem Äther versetzt. Dabei schieden sich keine Flocken aus. Als dann nach der Angabe von Iljin mit 50 ccm Wasser kräftig geschüttelt wurde, entstand keine Schichtentrennung, sondern die Flüssigkeit blieb durchaus homogen. Erst nach Zugabe von weiteren 100 ccm Wasser trat Bildung zweier Schichten ein. Die Weiterbehandlung geschah dann nach der von Iljin gegebenen Vorschrift. Dabei entstanden schließlich

¹⁾ Iljin, loc. cit. Es wurden stets genau die von Iljin angegebenen Reinigungsmethoden verwandt, nur bei der Reinigung nach Rosenheim und Schidrowitz wurde ein wenig abgewichen. Die erhaltenen Produkte waren stets aschefrei.

²⁾ Iljin, loc. cit. S. 1733; Soc. 73, 882 [1898].

im Scheidetrichter drei Schichten, deren untere, die übrigens nicht sirupös war, über Schwefelsäure eingedunstet wurde.

0.4221 g Sbst.: 0.8150 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

Gef. C 52.66, H 3.73.

IV. Angewandt: Acid. tannic. leviss. puriss. von E. Merck; gereinigt nach der von Iljin angegebenen Chlornatrium-Methode¹⁾.

0.1689 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.2396 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

Gef. C 52.64, 52.74, H 3.92, 3.88.

V. Angewandt: Tannin in Flocken, prima. Ph. G. IV von E. de Haën; ebenfalls nach der Chlornatrium-Methode gereinigt.

0.3258 g Sbst.: 0.6275 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

Gef. C 52.53, 52.87, H 3.83, 3.72.

VI. Angewandt: Tannin in Flocken, prima. Ph. G. IV von E. de Haën; gereinigt nach der von Iljin²⁾ angegebenen Chloroform-Methode.

0.4424 g Sbst.: 0.8543 g CO₂, 0.1418 g H₂O. — 0.2113 g Sbst.: 0.4083 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

Gef. C 52.66, 52.70, H 3.56, 3.66.

381. Arthur Stähler und Fritz Bachran:

Zur Kenntnis des Titans.

[Vierte Mitteilung.]³⁾

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911; vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli 1911 von A. Stähler.)

I. Über die Darstellung von Titanmetall aus Titanchlorid.

In der dritten Mitteilung zur Kenntnis des Titans haben Stähler und Goerges einen Weg, größere Mengen wasserfreien Titanchlorids, TiCl₃, im Laboratorium darzustellen, angegeben. Das Trichlorid diente dann zur Gewinnung des bis dahin nur wenig untersuchten Titandichlorids, TiCl₂. Am Schluß der Arbeit wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, daß vielleicht aus dem Dichlorid durch weitere Reduktion metallisches Titan erhalten werden könnte.

Wir haben nun die Arbeit von Stähler und Goerges fortgesetzt und sind — nach Anbringung einiger Verbesserungen der

¹⁾ Iljin, loc. cit. S. 1734.

²⁾ Iljin, loc. cit. S. 1734.

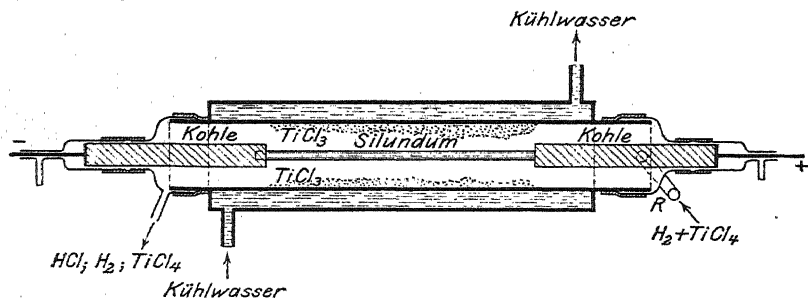
³⁾ Vgl. Stähler, B. 37, 4405 [1904]; Stähler und Wirthwein, B. 38, 2620 [1905]; Stähler und Goerges, B. 42, 3200 [1909].

Apparatur zur Darstellung von Titantri- und -dichlorid — tatsächlich auf dem angedeuteten Wege zu metallischem Titan gelangt¹⁾.

1. Darstellung von Titantrichlorid, $TiCl_3$.

Vorgang: $2TiCl_4 + H_2 \rightleftharpoons 2TiCl_3 + 2HCl$. . (1).

Der in der dritten Mitteilung beschriebene Apparat zur Darstellung des wasserfreien Titanchlorids gründet sich im Prinzip auf die St. Claire-Devillesche Abschreckungsmethode. Ein Gemisch von Titanetrachlorid-Dampf und Wasserstoff wird in einen Glaskühler geleitet, der im Innern ein elektrisch auf etwa 1100° erhitztes Quarzrohr besitzt. An der kalten Innenwandung des Kühlers scheidet sich festes $TiCl_3$ ab. Diese Apparatur ließ nun nach längerem Gebrauch einige Mängel erkennen, die uns nach vielen, z. T. recht mühseligen Versuchen zur Konstruktion einer vollkommeneren Einrichtung veranlaßten (Figur). Neu ist daran vor allem die Ersetzung des Glaskühlers durch einen solchen aus Kupfer und die direkte Einführung eines elektrisch geheizten Silundumstabes anstelle des mittels eines Platindrahts erhitzten Quarzrohrs der älteren²⁾ Apparatur.



Ein Silundumrohr (Figur) von 25 cm Länge und 12 mm äußerem und 4 mm innerem Durchmesser³⁾ wurde an seinen beiden Enden in dicke Kohlenstäbe eingelassen, die ihrerseits mit der Starkstromleitung des Instituts durch kräftige Kupferdrähte in Verbindung gebracht wurden. Diese Heizvorrichtung wurde von einem doppelten Kupfermantel umgeben, durch dessen Wandung kaltes Wasser geleitet werden konnte; die Kohlenstäbe ragten etwa zu $\frac{1}{3}$ aus dem Kupferkühler hervor und waren dort mit je zwei Glaskappen ver-

¹⁾ Über Titanmetall vergl. Weiss und Kaiser, Z. a. Ch. 65, 345 [1910]. Diese haben im elektrischen Vakuumofen 97—98-prozentiges Titan erhalten. Das bei früheren Arbeiten gewonnene Metall hatte einen Gehalt von ca. 75—95 % Titan.

²⁾ Vergl. Fig. 4, B. 42, 3216 [1909].

³⁾ Bezogen von der Firma »Prometheus«, Frankfurt a. M.

sehen, die den Raum zwischen Heizkörper und Kühler luftdicht abschlossen. Die notwendigen Verbindungen wurden durch Gummiringe hergestellt, die mit Kollodium überstrichen waren.

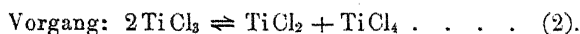
Durch besondere Versuche konnten wir nachweisen, daß das Kupfer des Kühlers von den bei der Umsetzung auftretenden Chloriden weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen wurde. Der Silundumstab wurde jedoch schwach verändert; es bildete sich nach der Gleichung



auf der Oberfläche Titan, wodurch die Leitfähigkeit des Silundums allmählich erhöht wurde. Zum Glück ist das hierbei auftretende Siliciumtetrachlorid flüchtig und verläßt mit dem Wasserstoff den Apparat, so daß durch obige Umsetzung das Verfahren nicht beeinträchtigt wird.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt worden war, wurden die Luft und alles Wasser daraus durch trocknen Wasserstoff verdrängt, wobei ab und zu schwach angeheizt wurde. Dann wurde ein vorgelegtes Kölbchen auf dem früher angegebenen Wege¹⁾ mit Titanetetrachlorid beschickt. Der zur Verwendung gelangende Wasserstoff wurde sorgfältig durch Platinasbest von Sauerstoff befreit und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Er betrat durch das seitliche Ansatzrohr *R* (Figur) den Reaktionsraum, nachdem er sich in dem auf 50—60° regulierten Kolben mit TiCl_4 -Dampf beladen hatte. Wir stellten die Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms so ein, daß eine Spur Titanetetrachlorid unzersetzt den Apparat verließ. Den Silundumstab erhitzen wir auf helle Rotglut. Das Kupferrohr überzog sich im Laufe von 2 Stunden an der Innenwand mit einer dicken Schicht von Titantrichlorid. Der Vorgang wurde dann unterbrochen, das Kölbchen ausgeschaltet und der Apparat im Wasserstoffstrom erkalten gelassen.

2. Überführung des Titantrichlorids in Titanidichlorid, TiCl_2 .



Das nach 1. gebildete Titantrichlorid wurde bei völligem Luftabschluß aus dem Kupferrohr in ein Porzellanrohr gebracht und letzteres im Wasserstoffstrom im Heräus-Ofen auf 660—700° erhitzt, wobei die Temperatur mit einem Thermoelement bestimmt wurde. Das überdestillierende Titanetetrachlorid wurde in einer Vorlage aufgefangen, die mit einem Abzuge in Verbindung stand, und die im Rohr zurückgebliebene Substanz analysiert. Auf diesem Wege haben wir Produkte folgender Zusammensetzung erhalten:

0.5489 g Sbst.: 0.3918 g TiO_2 , 1.2286 g AgCl . — 0.5700 g Sbst.: 0.4022 g TiO_2 , 1.2759 g AgCl . — 0.6240 g Sbst.: 0.4564 g TiO_2 , 1.3824 g AgCl . —

¹⁾ Vergl. B. 42, 3202 [1902], Fig. 1 und 3209, Fig. 5.

0.6960 g Sbst.: 0.5120 g TiO_2 , 1.5203 g AgCl . — 0.3280 g Sbst.: 0.2360 g TiO_2 , 0.7239 g AgCl . — 0.3082 g Sbst.: 0.2192 g TiO_2 , 0.6808 g AgCl .

TiCl_2 . Ber. Ti 40.4. Gef. Ti 42.9, 42.4, 43.9, 44.2, 43.2, 42.7.

» Cl 59.6. » Cl 55.3, 55.4, 55.8, 54.0, 54.6, 54.6.

Summe: Ber. 100.0. Gef. 98.2, 97.8, 99.7, 98.0, 97.0, 97.3.

Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die Reduktion schon weiter als bis zum Titandichlorid gegangen war. Daß die Zahlen nicht ganz auf 100 % stimmen, ist auf die ungemein große Schwierigkeit, den Sauerstoff fernzubalten, zurückzuführen. Das erhaltene Dichlorid ist, wie aus den Analysen und seinen Eigenschaften hervorgeht, in geringem Grade durch metallisches Titan verunreinigt. Es bestand aus einem tiefschwarzen Pulver, das bei direktem Herausnehmen aus der Wasserstoff-Atmosphäre an der Luft explosionsartig verpuffte. Letzteres trat nicht ein, wenn vor dem Öffnen des Rohrs der Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt worden war. Der Gehalt an Titanmetall konnte auch erkannt werden, wenn das Pulver mit verdünnten Säuren behandelt wurde. Es entstand dann unter starker Wasserstoff-Entwicklung eine farblose Lösung von zweiwertigem Titan, die sich an der Luft bald braun, dann violett färbte und schließlich farblos wurde, während ein Teil als schwerer lösliches, schwarzes Pulver zurückblieb¹⁾.

Wir haben dann noch durch Versuche die Angaben von Friedel nachgeprüft, ob das Titandichlorid bei höherer Temperatur sich verflüchtigt: in der Tat begann das Salz, bei 300° im Vakuum zu sublimieren, und schied sich an den kühleren Stellen wieder ab.

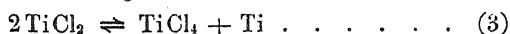
Bemerkung. Die einzige einwandfreie Reaktion auf zweiwertiges Titan ist bis jetzt die mit TiCl_2 in salzsaurer Lösung sofort auftretende Violettfärbung (Bildung von TiCl_3).

3. Darstellung von Titanmetall aus Titandichlorid.

Wie oben mitgeteilt, löste sich das bei ca. 700° dargestellte Titandichlorid in Wasser nicht völlig auf. Wir fanden weiter, daß der schwerer lösliche Teil die Eigenschaft besaß, die darüber stehende, an der Luft zu violetter, dreiwertigem Titan oxydierte Lösung stets wieder zu farblosem, zweiwertigem Titan zu reduzieren, woraus hervorging, daß in dem zurückbleibenden Pulver eine noch niedrigere Stufe des Titans oder Titan selbst vorlag. Wurde andererseits Titandichlorid auf einem Platinspatel in eine Bunsenflamme gebracht, so verglimmte es unter Entwicklung von Titanchloriddämpfen lebhaft zu Titansäure.

¹⁾ Das Auftreten der Wasserstoff-Entwicklung ist zum Teil auch auf einem Gehalt an inkludiertem Gase zurückzuführen, was wir durch besondere Versuche nachweisen konnten.

Diese Umstände führten uns zu der Annahme, daß das Titan-dichlorid nach folgender Gleichung

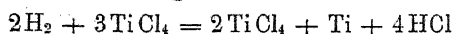


einer weiteren Zerlegung fähig ist. Letztere Vermutung wurde durch folgende Versuche bestätigt. Titantrichlorid wurde im Wasserstoffstrom zunächst einige Zeit auf 700° erhitzt. Als bei dieser Temperatur kein Titan-tetrachlorid mehr entwich und das zurückbleibende Chlorid nach obigem größtenteils aus Titandichlorid bestand, wurde die Temperatur auf 1100° erhöht. Es begann wiederum Titan-tetrachlorid abzu-destillieren, und es hinterblieb schließlich dunkelgraues, schwammiges Titanmetall, das in seinem Aussehen dem Platinschlamm ähnelte. Das Produkt löste sich in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoff-Entwicklung auf und verbrannte in der Bunsenflamme ohne Bildung von Titan-chloriddämpfen mit blendend weißem Lichte zu Titansäure. Nach der Analyse enthielt die Substanz 78.9 % Titan. Um diesen Prozentsatz zu erhöhen, mußten wir danach trachten, den Sauerstoff, der zweifellos aus den Silicaten des Porzellanrohres stammte, möglichst fernzuhalten. Wir haben dies dadurch erreicht, daß wir die innere Wand des Rohres durch mehrmalige Benutzung in der angegebenen Weise mit einer Schicht Titan überzogen. Danach gelang uns die Darstellung von 94.4-prozentigem Titanmetall. Bei der großen Sorgfalt, mit der unsere Versuche ausgeführt wurden, glauben wir nicht, daß es möglich ist, ein höher prozentiges Titan in der beschriebenen Apparatur zu erhalten; denn das Gefäßmaterial wurde trotz der künstlich erzeugten Titandecke immer noch etwas angegriffen, und dieser Einfluß konnte nicht völlig zurückgedrängt werden.

Wir versuchten schließlich noch, die Überführung des Titandichlorids in Titanmetall im Vakuum vorzunehmen, weil hierbei die Reaktionstemperatur auf $800\text{--}850^\circ$ herabgebracht werden konnte; aber auch auf diesem Wege haben wir nur 91—94-prozentiges Titanmetall gewonnen. Durch Umschmelzungen im elektrischen Vakuumofen könnte dieser Prozentgehalt eventuell etwas erhöht werden.

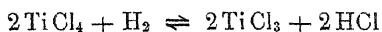
0.1026 g Sbst.: 0.1612 g TiO_2 . Gef. Ti 94.4.

Die Ausbeuten an Titanmetall sind, wie aus dem Reaktionsverlauf hervorgeht, auf die angewandte Chloridmenge bezogen, nur gering; denn nach der Gleichung



kann man aus 20—25 g Titan-tetrachlorid im besten Falle 2.4 bzw. 3.0 g Titanmetall gewinnen, wobei allerdings $\frac{2}{3}$ des angewandten Tetrachlorids zurückgewonnen werden.

Die heterogenen Systeme, die den oben beschriebenen Reaktionen (1) bis (3) zugrunde liegen, beanspruchen erhebliches physikalisch-chemisches Interesse. Bei den drei Vorgängen handelt es sich nämlich um Gleichgewichte, an welchen sich nicht weniger als vier Valenzstufen eines und desselben Elementes beteiligen (Ti^{IV} , Ti^{III} , Ti^{II} , Ti). In der dritten Mitteilung war bereits von Goerges und Stähler das Studium der Frage in Angriff genommen worden, ob bei der Reaktion:



ein wirkliches Gleichgewicht vorliegt, und hatte zu merkwürdigen Ergebnissen geführt. Der in der vorliegenden Arbeit glücklich vollzogene, stufenmäßige Abbau des Titantetrachlorides über das Tri- und Dichlorid zum metallischen Titan und die dabei gewonnenen praktischen Erfahrungen setzen uns nunmehr instand, der theoretischen Seite der erwähnten Valenzübergänge, die in ähnlich günstiger Weise wohl bei keinem anderen Element vorhanden sein dürften¹⁾, näherzutreten.

II. Weitere Versuche zur Reduktion wasserfreier Titanverbindungen.

Die Schwierigkeit der Gewinnung von Titandichlorid aus Titantetrachlorid veranlaßte uns noch zu Versuchen, eventuell auf anderem Wege zu zweiwertigem Titan zu gelangen. Eine derartige Methode konnte z. B. darin bestehen, daß Titandisulfid TiS_2 zu dem Monosulfid TiS und dieses durch Salzsäure in das Dichlorid TiCl_2 verwandelt wurde. Hierzu finden sich in der Literatur Angaben von v. d. Pfordten²⁾, der durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in wasserfreies Titantetrachlorid in der Kälte TiCl_2 , in der Wärme TiSCl bekommen haben will.

Trotz vieler darauf verwandter Mühe konnten wir diese Angaben nicht bestätigen. Wir haben völlig trocknen, durch Chromochlorid gereinigten Schwefelwasserstoff in allerreinstes Titantetrachlorid eingeleitet. Hierbei schied sich in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schneller eine braunschwarze Substanz ab, die vom überschüssigen Titantetrachlorid befreit wurde. Die qualitative Untersuchung ergab, daß Wasser und verdünnte Säuren auf den gewonnenen

¹⁾ In Betracht kommen hierfür höchstens noch die Elemente Vanadin, Niob, Molybdän, Wolfram und Uran. Nur das zuerst genannte liefert ein flüssiges Chlorid (VCl_4), das jedoch noch zersetzlicher ist als Titantetrachlorid und wegen der Flüchtigkeit des fast stets beigemengten Vanadinoxchlorides, VOCl_3 , sehr schwer zu reinigen ist.

²⁾ A. 234, 257; 237, 201.

Stoff unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung einwirkten, während freier Schwefel darin nicht vorhanden war. Außer Titan und Schwefel ließ sich reichlich Chlor nachweisen. Ersteres lag in vierwertiger Form vor. Aus diesen qualitativen Ergebnissen, die wegen der großen Zersetzlichkeit der Substanz leider durch quantitative Analysen nicht ergänzt werden konnten, geht zweifellos hervor, daß bei den erwähnten Reaktionen Sulfochloride des vierwertigen Titans entstehen, die vielleicht die Zusammensetzung TiSCl_2 haben, daß aber die Bildung von TiSCl bzw. TiCl_2 unter den von v. d. Pfordten mitgeteilten Umständen nicht eintritt.

Im Anschluß hieran wurde Titantetrachlorid mit Schwefelwasserstoff im glühenden Rohr behandelt. Bei $800\text{--}850^\circ$ schied sich dabei eine feste Kruste von Titandisulfid TiS_2 ab, dessen Eigenschaften hinlänglich bekannt sind¹⁾. Auch hier konnten wir die Bildung von niederen Stufen des Titans nicht nachweisen. Ebensowenig gelangen die Versuche, TiSCl_2 zu dem Monosulfid TiS zu reduzieren.

Schließlich haben wir noch Versuche angestellt, das Titantetrachlorid durch Einwirkung von Metallen in Titantrichlorid zu verwandeln. Wir fanden, daß Titantetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr beim Schütteln mit feingepulvertem Aluminium, Antimon, Arsen und Zinn bei 400° in das Trichlorid übergeführt wurde. Leider überzogen sich aber die Metallkörnchen mit einer festen Schicht Titantrichlorid und wurden dadurch vor weiterem Angreifen geschützt. Wir leiteten schließlich Titantetrachlorid bei etwa 1000° über Zink, das bei dieser Temperatur flüchtig ist. Das Porzellanrohr wurde jedoch so angegriffen, daß wir auch diese Versuche aufgaben²⁾.

Im Anschluß an obige Versuche haben wir noch die Frage geprüft, ob sich wasserfreie Titanverbindungen mit Hilfe der Elektrolyse herstellen lassen, und Titantetrachlorid in wasserfreier Blausäure elektrolysiert; wir konnten aber hierbei eine niedrigere Oxydationsstufe des Titans nicht beobachten.

III. Über einige Formiate des dreiwertigen Titans.

Gelegentlich der Versuche, für die Salze des dreiwertigen Titans Verwendungsmöglichkeiten zu finden, hat man u. a. auch in Betracht

¹⁾ Die hierzu verwendete Apparatur wird der eine von uns an anderer Stelle ausführlich beschreiben.

²⁾ Inzwischen hat Hunter aus Titantetrachlorid und metallischem Natrium angeblich reines Titanmetall erhalten. (Am. Soc. 32, 330 [1910].) Der dort ausgeführte Versuch ist von dem einen von uns bereits vor Jahren angestellt worden. Die eiserne Flasche wurde dabei indessen so stark angegriffen, daß kein reines Titan entstand.

gezogen, daß diese Verbindungen wirksame Beizmittel sein könnten¹⁾, wie dies von den Salzen des vierwertigen Titans schon seit einiger Zeit bekannt ist²⁾.

Die zugänglichsten Salze des dreiwertigen Titans sind das Trichlorid, $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, das violette Sesquisulfat und einige Doppelsalze dieser, die sämtlich leicht durch Elektrolyse darzustellen sind. Würde man diese Salze als Beizmittel anwenden, so müßte man den Nachteil in Kauf nehmen, daß die starken, bei der Hydrolyse freiwerdenden Mineralsäuren die Faser angreifen. Es lag daher nahe, Versuche mit Salzen des dreiwertigen Titans mit organischen Säuren, insbesondere der Oxalsäure und Ameisensäure, anzustellen. Eine Reihe von schwer löslichen Oxalaten des dreiwertigen Titans ist von dem einen von uns bereits beschrieben worden³⁾. Auch ein Formiat des dreiwertigen Titans ist dort in Form eines grünen, krystallisierten Niederschlags erhalten, aber nicht näher untersucht worden.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche fanden wir zunächst, daß das reine Ti^{III} -Formiat sehr schwer krystallisiert. Dagegen gelang es uns, einige Doppelformiate des dreiwertigen Titans zu isolieren und ihre Zusammensetzung festzustellen. Gibt man zu einer Lösung von Titantrichlorid bei Luftabschluß eine Lösung von Natrium-, Ammonium- oder Kaliumformiat, so scheidet sich bei hinreichender Konzentration eine olivengrüne, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Paste ab. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther bei Ausschluß der Luft kann man diese Substanz einigermaßen reinigen⁴⁾. Umkrystallisieren ist wegen der leicht eintretenden Hydrolyse nicht möglich. Die Untersuchung zeigte, daß es sich in den erhaltenen Stoffen um Doppelsalze eines basischen Titanformiates von komplizierterer Zusammensetzung handelt.

1. Titanammoniumformiat, $\text{Ti}(\text{CHO}_2)_3, 3 \text{Ti}(\text{CHO}_2)_2\text{OH}, 2 \text{NH}_4\text{CHO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

0.2631 g Sbst.: 0.1051 g TiO_2 . — 1.0151 g Sbst.: 0.4154 g TiO_2 . — 0.8823 g Sbst.: 0.0402 g NH_4 . — 1.0207 g Sbst.: 0.0443 g NH_4 . — 0.1908 g Sbst.: 0.1160 g CO_2 , 0.0535 g H_2O . — 0.2483 g Sbst.: 0.1480 g CO_2 , 0.0685 g H_2O .

$\text{Ti}_4\text{N}_2\text{C}_{11}\text{H}_{24}$. Ber. Ti 24.3, NH_4 4.5, H 3.05, C 16.6.

Gef. » 24.0, 24.5, » 4.6, 4.3, » 3.14, 3.07, » 16.6, 16.3.

2. Titankaliumformiat, $\text{Ti}(\text{CHO}_2)_3, 3 \text{Ti}(\text{CHO}_2)_2\text{OH}, 2 \text{KCHO}_2$.

0.8002 g Sbst.: 0.3197 g TiO_2 . — 0.8590 g Sbst.: 0.1863 g K_2SO_4 . — 0.7772 g Sbst.: 0.4626 g CO_2 , 0.1305 g H_2O . — 1.0400 g Sbst.: 0.6087 g CO_2 , 0.1704 g H_2O .

¹⁾ Spence & Sons, D. R.-P. 149 602.

²⁾ Vgl. Dreher, D. R.-P. 139 059, 139 858, 142 464, Kl. 8.

³⁾ Vergl. zweite Mitteilung, B. 38, 2620 [1905].

⁴⁾ Den hierzu verwendeten Apparat wird der eine von uns an anderer Stelle beschreiben.

$\text{Ti}_4\text{K}_2\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Ber. Ti 23.6, K 9.6, H 1.73, C 16.2.
 Gef. » 24.0, » 9.7, » 1.88, 1.88, » 16.2, 16.0.

Ebenso ließ sich ein den Salzen 1 und 2 ähnliches Bariumsalz isolieren. Die Analysen lieferten indessen keine konstanten Werte. Die Löslichkeitsbedingungen der reagierenden Komponenten und des ausfallenden Salzes waren so ungünstig, daß beim Auswaschen entweder sich das Chlor nicht völlig entfernen ließ oder Hydrolyse unter Abspaltung von Ameisensäure eintrat.

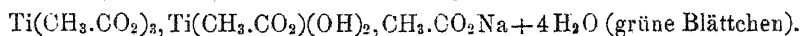
Die Titandoppelformiate sind in Wasser mit olivgrüner Farbe löslich und werden darin bereits bei 50° hydrolytisch in dunkelblaues Titanhydroxyd und Ameisensäure gespalten. Erhitzt man die trocknen Salze bei Luftabschluß, so entweicht etwas Formaldehyd:



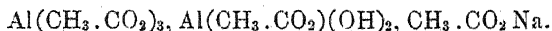
Während die trocknen Salze an der Luft verhältnismäßig beständig sind, ist ihre Lösung sehr zersetzlich, es scheidet sich bald Titansäure daraus ab.

Die Annahme, daß die hier beschriebenen Verbindungen sich als Beizstoffe eignen würden, wurde von uns bestätigt. Wir haben Wolle und Baumwolle mit einer verdünnten Lösung von Titanammoniumformiat getränkt und darauf in der Lufthänge Alizarinrot fest einbeizen können.

Die Formiate des Titans schließen sich in ihrer komplizierten Zusammensetzung an die Acetate des Titans und Aluminiums an. So haben Stähler und Wirthwein¹⁾ folgendes Salz beschrieben:



Dieses ist wahrscheinlich ein Analogon folgender, von Athenstädt²⁾ erhaltenen Aluminiumverbindung:



Titantrichlorid als Reagens auf Gold (von A. Stähler).

Titantrichlorid verhält sich gegenüber Goldlösungen ganz ähnlich wie Stannochlorid. Gibt man zu einer sehr stark verdünnten Lösung von Aurichlorid einige Tropfen wäßriger Titantrichloridlösung, so entsteht sofort eine intensive Violettfärbung der Flüssigkeit. Es hat sich kolloidales Gold gebildet, das — analog wie im Cassiusschen Purpur an Zinnsäure — an Titansäure adsorbiert ist. Kocht man nämlich die entstandene violette Goldlösung einige Zeit, so fällt ein voluminöser, dunkelblauer Niederschlag aus, der beim Trocknen stark zusammenschrumpft und sowohl Gold als auch Titansäure enthält.

¹⁾ B. 38, 2626 [1905]. ²⁾ C. 1898, I, 540 (D. R.-P.).

Der trockne Niederschlag ist in Ammoniak unlöslich. Die Reaktion zwischen Goldlösungen und Titantrichlorid ist, wie Vergleiche lehrten, fast so empfindlich, wie die Cassius-Purpurreaktion. Man kann mit dreiwertigem Titan noch Gold in einer Verdünnung von 1 Tl. in 20 Millionen Tln. Wasser erkennen.

382. Hartwig Franzen und O. Steppuhn: Ein Beitrag zur Kenntnis der alkoholischen Gärung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Durch die glänzenden Untersuchungen Eduard Buchners und seiner Mitarbeiter, besonders Jacob Meisenheimers, ist neuer Fluß in die Erforschung der Gärungserscheinungen, speziell der alkoholischen Gärung und ihres Chemismus gekommen. Als bester Ausdruck des Zuckerzerfalls bei der alkoholischen Gärung kommt wohl auch heute noch das Wohlsche Schema in Betracht, wenn auch vielleicht kleine Abänderungen daran angebracht werden müssen.

Nach der Wohlschen Gärungstheorie soll der Zucker über mehrere Zwischenprodukte hinweg zunächst Milchsäure geben, und diese soll dann weiterhin in Alkohol und Kohlendioxyd zerfallen. Schade hat die Wohlsche Zerfallstheorie erweitert, indem er annahm, daß auch der letzte Vorgang, der Zerfall der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd, sich wieder aus Teilvorgängen zusammensetzt. Er glaubt, gestützt auf die Tatsache, daß Oxyssäuren sich verhältnismäßig leicht in einen Aldehyd und Ameisensäure spalten lassen, daß die Milchsäure zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, daß dann aus der Ameisensäure Kohlendioxyd und Wasserstoff entsteht, und daß dieser den Acetaldehyd zu Äthylalkohol reduziert.

Im Hinblick auf diese Schadesche Erweiterung der Wohlschen Zerfallstheorie haben wir es unternommen, das Verhalten von Hefe gegenüber Ameisensäure zu untersuchen.

Als Nährboden diente hauptsächlich helle Bierwürze, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde und einen Zusatz von $\frac{1}{100}$ Mol Ameisensäure als Natriumsalz erhielt. Die sterilisierten Kolben wurden mit der zu untersuchenden Hefeart besät, bei 27° stehen gelassen und nach einer gewissen Zeit die Menge der Ameisen-

säure bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind in Auswahl in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

Sacch. elvevisiae I.			Sacch. ellipsoideus I.		
1	+ 0.0070	+ 1.70	1	+ 0.0015	+ 0.80
2	+ 0.0012	+ 0.23	2	— 0.0081	— 1.78
3	+ 0.0029	+ 0.40	3	— 0.0111	— 2.43
4	— 0.0006	— 0.16	4	— 0.0271	— 6.15
5	+ 0.0033	+ 0.70	5	—	—
Sacch. ellipsoideus I.			Sacch. Pastorianus II.		
1	+ 0.0046	+ 0.95	1	+ 0.0505	+ 0.98
2	— 0.0006	— 0.14	2	+ 0.0007	+ 0.15
3	— 0.0063	— 1.38	3	— 0.0048	— 1.06
4	— 0.0088	— 1.90	4	— 0.0091	— 2.00
5	— 0.0109	— 2.39	5	— 0.0091	— 2.00
Sacch. Pastorianus III.			Logoshefe.		
1	— 0.0068	— 1.26	1	— 0.0078	— 1.70
2	— 0.0226	— 4.92	2	— 0.0179	— 3.88
3	— 0.0580	— 12.84	3	— 0.0255	— 5.54
4	— 0.0750	— 16.31	4	— 0.0402	— 8.74
5	— 0.0807	— 15.55	5	— 0.0136	— 9.55
Torula pulcherrima.			Stellhefe Kleinlein.		
1	+ 0.0029	+ 0.70	1	— 0.0158	— 3.44
2	— 0.0101	— 2.40	2	— 0.0182	— 3.95
3	— 0.0173	— 3.76	3	— 0.0230	— 5.00
4	— 0.0208	— 4.52	4	— 0.0229	— 4.99
5	— 0.0178	— 6.03	5	— 0.0230	— 5.00

In den Tabellen ist die erste Kolumne die Zeit in Tagen, die zweite die Menge Ameisensäure in Gramm und die dritte ihre Menge in Prozenten, bezogen auf $\frac{1}{100}$ Mol Ameisensäure. Ein Minuszeichen bedeutet die Menge vergorener, ein Pluszeichen die Menge gebildeter Ameisensäure.

Aus den Tabellen geht hervor, daß von einzelnen Hefearten recht beträchtliche Mengen Ameisensäure vergoren werden, daß aber vielfach auch eine Bildung von Ameisensäure eintritt. Auch die Hefen, welche anscheinend keine Ameisensäure bilden, kann man hierzu veranlassen, wenn ihre Entwicklung durch Herabsetzen der Temperatur verlangsamt wird.

Das Plus an Ameisensäure, welches vielfach innerhalb der ersten 24 Stdn. beobachtet wird, ist nicht schon von vornherein in der Würze vorhanden, denn die von uns verwendete Würze enthielt im Mittel in 50 ccm (soviel wurde für jeden einzelnen Versuch verwendet) 0.0024 g Ameisensäure. Diese Menge ist viel geringer als die vielfach nach 24 Stdn. gefundene.

Daß die Menge der gebildeten Ameisensäure noch viel größer sein kann, zeigen die folgenden Zahlen, welche erhalten wurden, wenn die Würze von vornherein keinen Zusatz von Ameisensäure erhielt.

Tabelle II.

Sacch. Pastorianus III.			Sacch. elvevisiae I.		
1	+ 0.0148	+ 3.23	1	+ 0.0164	+ 3.57
2	+ 0.0121	+ 2.64	2	+ 0.0140	+ 3.04
3	+ 0.0108	+ 2.33	3	+ 0.0085	+ 1.85
4	+ 0.0057	+ 1.24	4	+ 0.0121	+ 2.63
5	—	—		—	—

Sacch. ellipsoideus I.			Stellhefe Kleinlein.		
1	+ 0.0322	+ 7.01	1	+ 0.0147	+ 3.20
2	+ 0.0121	+ 2.64	2	+ 0.0153	+ 3.32
3	+ 0.0112	+ 2.44	3	+ 0.0094	+ 2.07
4	+ 0.0101	+ 2.19	4	+ 0.0118	+ 2.57
5	+ 0.0097	+ 2.11	5	+ 0.0055	+ 3.37

Diese Zahlen zeigen noch viel deutlicher, daß das Plus an Ameisensäure nicht aus der Würze stammt. Aber auch bei diesen Versuchen findet nicht nur Bildung, sondern auch Vergärung von Ameisensäure statt, denn ihre Menge nimmt von Tag zu Tag ab.

Die bisher aufgeführten Zahlen zeigen, daß durch Hefen Ameisensäure vergoren und auch gebildet wird, und es fragt sich weiterhin, woher die bei der Gärung gebildete Ameisensäure stammt. Es wäre möglich, daß sie ihre Entstehung den neben der eigentlichen alkoholischen Gärung herlaufenden Prozessen verdankt. Als solche kommen in Betracht die Bildung des Glycerins, der Bernsteinsäure und des Fuselöls. Bei der Glycerinbildung kann keine Ameisensäure entstehen, denn es wird gebildet durch Reduktion von Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton. Anders liegt die Sache bei der Entstehung der Bernsteinsäure und des Fuselöls; hier muß nach den schönen Untersuchungen von F. Ehrlich auch Ameisensäure gebildet werden. Aber auch die hier in Betracht kommenden Mengen sind viel geringer als die gefundenen. Legt man den Berechnungen die höchsten Zahlen, welche für Bernsteinsäure und Amylalkohol im Bier ermittelt worden sind, zugrunde, so ergibt sich 0.004136 g Ameisensäure. Die kleinste der gefundenen Mengen (bei Sacch. Pastorianus III) ist 3.58-mal und die größte (bei Sacch. ellipsoideus I) 7.79-mal so groß, wie die berechnete. Auch wenn man die von vornherein in der Würze vorhandene Menge Ameisensäure noch hinzunimmt, kommt man noch lange nicht auf die gefundenen Werte. Nun sind aber die der Berechnung zugrunde gelegten Werte Maximalwerte, denn es wurden ja die höchsten der ermittelten Zahlen benutzt; außerdem sind diese

Zahlen an ausgegorenen Flüssigkeiten bestimmt worden, und es ist wenigstens für die Bernsteinsäure nachgewiesen, daß ihre Menge mit jedem Tage zunimmt. Zieht man auch dies noch in Betracht, so ist die Menge Ameisensäure, welche bei der alkoholischen Gärung der Aminosäuren entsteht, sicher noch viel kleiner. Die gebildete Ameisensäure kann also nur zum kleinsten Teile ihre Entstehung der Gärung der Aminosäuren verdanken.

Die durch die erhaltenen Zahlen ausgedrückten Mengen gebildeter und vergorener Ameisensäure entsprechen nun aber sicher noch nicht den tatsächlichen Verhältnissen; ihre Mengen werden, auch wenn man sich nicht von vornherein auf das Wohl-Schadesche Schema festlegt, bedeutend größer sein, wie folgende Überlegung lehrt. In die Kolben wird eine recht beträchtliche Menge junger gärkräftiger Hefe eingesät; sie findet hier ein ausgezeichnetes Nährmaterial, und ihre Weiterentwicklung setzt sofort kräftig ein. Diese besonders kräftige Entwicklung verläuft innerhalb der ersten 24 Stdn., denn in dieser Zeit wird, wie besondere Bestimmungen zeigten, die größte Menge Alkohol gebildet. Innerhalb der zweiten 24 Stdn. findet auch noch eine kräftige Entwicklung statt, aber nicht mehr so, wie in den ersten; später verläuft sie dann langsamer. Das Stadium der Ameisensäure-Bildung fällt also mit dem Stadium der besonders energischen Sproßtätigkeit der Hefe, mit dem Vorhandensein besonders vieler junger gärkräftiger Zellen zusammen, während das Stadium der Ameisensäure-Vergärung mit einer langsameren Entwicklung parallel läuft. Nun sind aber auch schon während der ersten 24 Stdn. sicher Zellen vorhanden, die ihre Entwicklung abgeschlossen haben, also alte und abgestorbene Zellen. Diese Zellen haben dann schon alle ihre Wirkungsmöglichkeit geäußert, sie haben Ameisensäure gebildet, aber auch schon solche vergoren. In den nächsten Tagen, in welchen die Hauptentwicklung vorüber ist, findet scheinbar ausschließlich Vergärung der Ameisensäure statt; aber auch in diesem Stadium sproßt die Hefe noch und bringt junge kräftige Zellen hervor. Es muß also auch jetzt noch Bildung von Ameisensäure eintreten. Die gefundenen Werte sind also Kompensationswerte, gebildet aus der Menge entstandener und vergorener Ameisensäure. Es wird also in Wirklichkeit vielmehr Ameisensäure gebildet und vergoren, als die in den Tabellen gegebenen Zahlen ausdrücken.

Da die bei der Gärung gebildete Ameisensäure nicht von vornherein in der Würze vorhanden ist und auch nicht der alkoholischen Gärung der Aminosäuren ihre Entstehung verdankt, so muß sie bei der eigentlichen alkoholischen Gärung, beim Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd, gebildet werden.

Auch bei der Preßsaft-Gärung läßt sich sowohl Bildung als auch Vergärung von Ameisensäure beobachten, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle III.

1	—	—
2	+ 0.0010	+ 0.23
3	+ 0.0024	+ 0.52
4	— 0.0087	— 1.88
5	— 0.0163	— 3.54

Die Vergärung und Bildung von Ameisensäure ist also ein enzymatischer Prozeß.

Aus den angestellten Untersuchungen geht wohl mit Sicherheit hervor, daß die Ameisensäure als Zwischenkörper bei dem Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd auftritt. Damit hat die Wohl-Schadesche Zerfallstheorie des Zuckers eine große Stütze erhalten. Wie dieser Befund mit den neuerlichen Buchner- und Meisenheimerschen Resultaten in Übereinstimmung zu bringen ist, soll in einer ausführlicheren Abhandlung gezeigt werden.

383. O. Kym: Beitrag zur Kenntnis der Benz-Imidazole und Benz-Oxazole und deren Azofarbstoffderivate.

[Experimentell bearbeitet von S. Kowarski.]

(Eingegangen am 7. September 1911.)

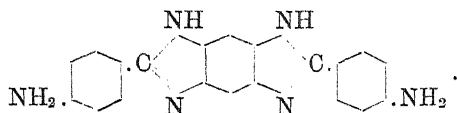
Die Ergebnisse früherer Arbeiten¹⁾ über dasselbe Thema hatten gezeigt, daß zum Hervorbringen tiefer Farbtöne von starker Affinität zur Baumwollfaser in den Azofarbstoff-Derivaten der Amido-benzimidazole die Gegenwart der freien Imidogruppe unerläßlich ist. Es geht dies daraus hervor, daß bei der Substitution des Wasserstoffs der Imidogruppe — auch durch weiter diazotierbare Gruppen — die Affinität der entsprechenden Azofarbstoffe zur Baumwollfaser bedeutend abgeschwächt wird, wie auch die Tiefe ihres Farbtons abnimmt.

Die vorliegende Untersuchung wurde nun ausgeführt, um experimentell zu ermitteln, welchen Einfluß ein zweiter mit demselben Benzolkern verbundener Imidazolring mit freier Imidogruppe auf Farbe und Affinität der entsprechenden Farbstoffderivate zur Baumwollfaser haben würde, resp. um zu ermitteln, ob eine solche Verdoppelung des

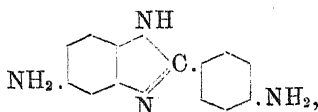
¹⁾ B. 33, 2847 [1900]; 37, 1070 [1904].

Imidazol- oder Oxazolrings auch eine Verstärkung der Farbkraft und Affinität zur vegetabilischen Faser mit sich bringen würde.

Die zum Vergleich am meisten geeignete Benz-di-imidazolbase wäre eine solche folgender Konstitution:

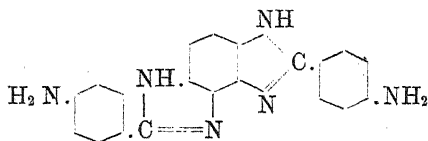


Hier wären die Imidazolkerne symmetrisch verteilt, und die Farbstoffderivate ließen sich am besten mit den bereits früher untersuchten Farbstoffen der Base

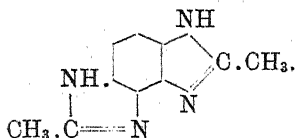


vergleichen. Hierauf mußte indessen, der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials wegen¹⁾, verzichtet werden.

Dagegen erwies sich die Darstellung einer unsymmetrischen Benz-di-imidazolbase mit benachbarten Imidazolkernen von nebenstehender Konstitution



als realisierbar. Ähnliche Basen, jedoch frei von Amidogruppen, sind bereits von Nietzki²⁾ dargestellt worden. So die Di-äthylenylbase:



Wie hier schon erwähnt werden möge, hat sich nun gezeigt, daß die Verdoppelung des Imidazolrings keine Verstärkung der Affinität und Farbkraft der entsprechenden Azofarbstoffe mit sich bringt. Vielmehr zeigt sich in allen Fällen eine deutliche Abschwächung der Farbkraft und Verschiebung des Farbtons von blau nach rot.

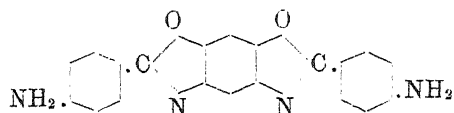
Da man nun den Einwand erheben könnte, die nicht symmetrische Struktur der Benz-di-imidazolbase habe die geringere Farbkraft ihrer

¹⁾ Nietzki, B. 20, 334 [1887]; 30, 1666 [1897].

²⁾ B. 20, 328 [1887].

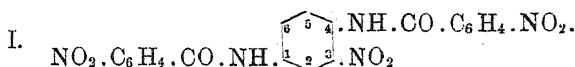
Azoderivate im Gefolge, und um gleichzeitig auch ein Urteil über den Einfluß der Verdoppelung des Oxazolrings zu gewinnen, wurde versucht eine Benz-di-oxazolbase symmetrischer Struktur darzustellen.

Die Darstellung einer solchen symmetrischen Base nebenstehender Konstitution

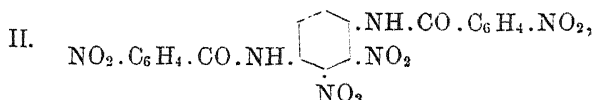


ist uns auch gelungen. Es wurde so ein allgemeinerer Gesichtspunkt über den Einfluß der Verdoppelung des die Substantivität bedingenden charakteristischen Fünfringes gewonnen. Auch hier zeigte es sich, wie vorausgreifend gesagt werden soll, daß eine Verdoppelung des Oxazolrings — der doch die alleinige Ursache der Affinität zur Baumwollfaser ist — keinerlei Verstärkung der Affinität oder Vertiefung der Farbe mit sich bringt. Völlig übereinstimmend mit den Azofarbstoffderivaten der unsymmetrischen Benz-di-imidazolbase zeigte sich vielmehr auch hier eine bedeutende Abnahme der Farbkraft im Vergleich zu den entsprechenden Farbstoffderivaten der Mono-Oxazolbase.

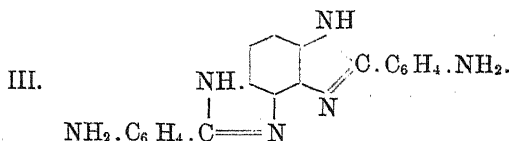
Zur Darstellung der gesuchten Benz-di-imidazolbase wurde folgender Weg eingeschlagen: Nitro-*p*-phenylendiamin wurde durch Erhitzen mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in das entsprechende Dinitrobenzoyl-Derivat (I.) übergeführt.



Hieraus entsteht durch Nitrierung das 2.3-Dinitro-*p*-*p'*-dinitrobenzoyl-*p*-phenylendiamin (II.),



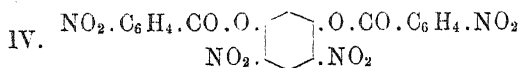
das dann durch Reduktion unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser die gewünschte Benz-di-imidazolbase (III.) liefert.



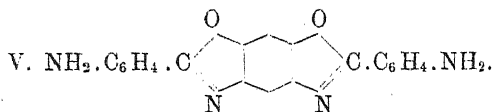
Damit man zu einer Di-imidazolbase dieser Formel gelangt, ist es erforderlich, daß die beim Nitrieren neu eintretende Nitrogruppe sich in Stellung 2 begibt. Nach Analogie mit der ähnlichen Bildung des bekannten 2.3-Dinitro-diacetyl-*p*-phenylendiamins von Bieder-

mann und Ledoux¹⁾ — dessen Konstitution von Nietzki sichergestellt wurde — war dies von vornherein zu erwarten. Das ist denn auch tatsächlich der Fall. Der Beweis dafür konnte durch Verschmelzen des Dinitro-diacetyl-*p*-phenyldiamins mit *p*-Nitrobenzoylchlorid erbracht werden; es gelingt nämlich auf diese Weise, die beiden Acetylgruppen durch Nitrobenzoylreste zu ersetzen; der so gewonnene Körper ist völlig identisch mit dem durch weitere Nitrierung von Nitro-dinitrodibenzoyl-*p*-phenyldiamin erhaltenen. Damit ist die Stellung der neu eintretenden Nitrogruppe als in 2 befindlich erwiesen.

Zur Darstellung der oben erwähnten symmetrischen Benzdi-oxazolbase gingen wir zunächst aus vom Dinitro-resorcin (4.6). Durch Behandeln mit *p*-Nitrobenzoylchlorid wurde dieses in das entsprechende *p*-Nitrobenzoyl-Derivat (IV.) übergeführt, welches

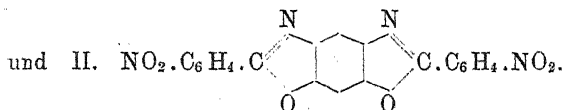
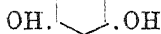
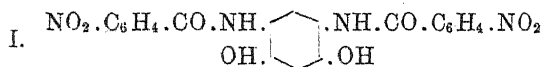


durch Reduktion unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und Ringbildung die gesuchte Diamido-benz-di-oxazolbase (V.) lieferte.



Indessen ergab diese Art der Darstellung nur sehr geringe Ausbeuten, da unter dem Einfluß der kochenden Salzsäure zweifellos ein großer Teil des Nitrobenzoyl-Derivates verseift wird. Möglicherweise wird auch Teil des schon gebildeten Oxazolringes — der viel leichter aufspaltbar ist als der Imidazolring — bei längerem Kochen mit Salzsäure wieder aufgespalten²⁾.

Wir zogen es daher später vor, vom Diamido-resorcin (4.6) auszugehen. Je nach den Reaktionsbedingungen liefert dieses, mit *p*-Nitrobenzoylchlorid behandelt, folgende beiden Körper:



Ersterer geht bei höherer Temperatur in den zweiten über.

¹⁾ B. 7, 1531 [1874].

²⁾ O. Kym, B. 32, 1428, 1430 [1899].

II enthält die beiden Oxazolringe schon fertig gebildet; man hat daher nur noch die beiden Nitrogruppen zu reduzieren, um die gesuchte Diamido-benz-di-oxazolbase zu erhalten. Infolge der leichten Spaltbarkeit des nitrierten Oxazolrings bleiben die Ausbeuten auch hier gering.

Experimentelles.

I. Benz-di-imidazole.

Nitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin.

0.8 g Nitro-*p*-phenylendiamin¹⁾ wurden mit 2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gemischt und im Ölbad 1½ Stunden auf 240—260° erhitzt. Die Masse sintert und erhärtet, ohne zu schmelzen. Sie wird in heißem Pyridin gelöst. Auf Zusatz vom doppelten Volum Alkohol scheiden sich schon in der Hitze goldgelbe, glänzende Blättchen ab, deren Schmp. über 305° liegt.

0.1384 g Sbst.: 0.2712 g CO₂, 0.0333 g H₂O.

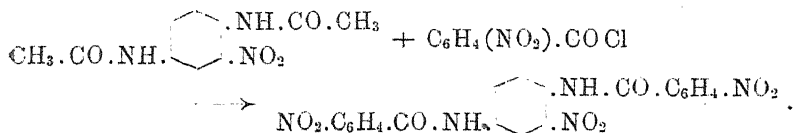
C₂₀H₁₃N₅O₈. Ber. C 53.17, H 2.90.

Gef. » 53.32, » 2.60.

Der Körper ist allein in heißem Pyridin ziemlich leicht löslich.

Da die Verseifung des Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamins stets mit großen Verlusten verbunden war — im besten Fall betrug die Ausbeute 25% — wurde versucht, die Acetylgruppen direkt durch den *p*-Nitrobenzoylrest zu ersetzen. Es gelang dies über Erwarten gut in glatter Reaktion.

Direkter Ersatz der Acetylgruppen durch den *p*-Nitrobenzoylrest im Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin:



7 g Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin werden mit 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gemischt und im Ölbad 15 Minuten auf 250° erhitzt. Das Gemisch schmilzt unter Aufschäumen und starker Entwicklung von Essigsäure- und Salzsäuredämpfen. Schließlich erstarrt die Schmelze noch in der Hitze zu einer festen, braunen Masse. Man löst in heißem Pyridin und versetzt die Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol; so scheiden sich goldglänzende Blättchen ab, die sich als völlig identisch mit dem durch Benzoylierung von

¹⁾ Dargestellt durch einstündiges Verseifen im Wasserbad von Nitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin mit Schwefelsäure-Wasser (2 : 1), oder durch 1½-stündiges Kochen mit gleichen Volumina Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

Nitro-*p*-phenylendiamin bereits früher erhaltenen Körper erwiesen. Ausbeute 8 g.

2.3-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin.

6 g Nitro-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in 25 g rauchende Salpetersäure eingetragen. Der Körper löst sich ohne erhebliche Erwärmung. Beim Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der in kochendem Aceton gelöst wird. Auf Zugabe von heißem Wasser zur Acetonlösung scheiden sich undeutliche, gelbe Kryställchen ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren in derselben Weise werden schließlich blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 262° erhalten.

0.1795 g Subst.: 0.3153 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₁₀N₆. Ber. C 48.35, H 2.43.

Gef. » 48.31, » 2.61.

Der neue Körper ist bedeutend löslicher als das Mononitroderivat. Aus Alkohol, Aceton oder Pyridin feine Nadelchen. In kalter, verdünnter Natronlauge löst er sich glatt auf; Säuren fällen ihn unzer setzt als hellgelbe, voluminöse Flocken.

Ersatz von Acetyl im Dinitro-diacetyl-*p*-phenylendiamin durch *p*-Nitrobenzoyl.

0.7 g Dinitrodiacetyl-Verbindung vom Schmp. 257° wurden mit 0.8 g *p*-Nitrobenzoylchlorid gemischt und im Ölbad 1/2 Stde auf 150–200° erhitzt. Das Gemisch schmilzt erst und wird dann wieder fest, von gelb-oranger Farbe. Durch Auflösen in Pyridin und Fällen mit Wasser erhält man gelbe, undeutliche Kryställchen, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus verdünntem Aceton umkrystallisiert werden. Man erhält so schließlich kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 262°, die sich als identisch mit dem durch Nitrierung von Nitro-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin dargestellten Körper erwiesen.

Reduktion von 2.3-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin (Formel II, S. 2921) zum entsprechenden *p,p'*-Diamido-di- α -phenyl-benz-di-imidazol (Formel III, S. 2921).

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Reduktion des Nitrokörpers leichter verläuft, wenn er in frisch gefällter Form statt in den sehr schwer angreifbaren Krystallen verwendet wird.

5 g Nitrokörper werden in wenig kalter, verdünnter Natronlauge gelöst, mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt und mit 20 g Zinn und 60 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Nitro-

Körper geht in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein intensiv gelbes¹⁾, schwer lösliches Zinndoppelsalz aus. Die Hauptmenge des Zinns läßt sich durch Schwefelwasserstoff entfernen; indessen hält die Base Zinn ganz ungewöhnlich fest und gelingt es auch in völlig säurefreier Lösung nicht, dieses mit Schwefelwasserstoff ganz auszufällen. Die Lösung wird daher nochmals eingedampft und das sich abscheidende gelbe Salz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus starker Salzsäure — worin es schwer löslich ist — noch weiter vom Zinn befreit und seine Lösung schließlich mit Ammoniak gefällt. Der grauweiße, krystallinische Niederschlag wird getrocknet und mit heißem Aceton ausgezogen, wobei noch immer eine erhebliche Menge Zinnhydroxyd zurückbleibt. Beim Verdünnen mit etwa 4 Tln. Wasser scheidet die Lösung grauweiße, noch zinnhaltige Nadelchen ab. Diese werden schließlich in heißem Pyridin gelöst und die Lösung mit etwa 8 Tln. Wasser versetzt. So erhält man bei längerem Stehen hellbraune, glänzende, derbe Nadeln. Die Ausbeute an Rohbase ist befriedigend; durch die umständliche Reinigung geht viel verloren.

Die Nadeln zeigen keinen festen Schmelzpunkt. Wie viele Amido-benzimidazole²⁾ halten sie hartnäckig Konstitutionswasser fest. Sie sintern bei etwa 230°, wobei sie anscheinend Krystallwasser verlieren; dann werden sie wieder fest, um bei 255° wieder zu schmelzen. (Dabei bleibt der Körper beim Erhitzen bis über 300° vollkommen unzersetzt.)

0.0798 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₂₀H₁₆N₆. Ber. C 70.52, H 4.73.

Gef. » 70.30, » 4.38.

(Bei 280° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.)

Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. In Alkohol, Aceton, Pyridin ist sie leicht löslich; auf Zugabe von Wasser scheidet sie sich aus diesen Lösungsmitteln krystallinisch ab. Alle Lösungen zeigen intensiv blau-violette Fluoreszenz, ein sicheres Kennzeichen aller α -Phenyl-amidobenzimidazole³⁾. Beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid bildet die Base sogleich ein weißes Diacetylderivat, das in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist.

¹⁾ Auch alle Amido-mono-benzimidazole geben gelb gefärbte Zinndoppelsalze. Ebenso die entsprechenden Benz-oxazole und Benz-thiazole. B. **32**, 1432, 3534 [1899].

²⁾ Nietzki, B. **20**, 328 [1887]; Schuster und Pinnow, B. **29**, 1053 [1896]; Gallinek, B. **30**, 1911 [1897]; Muttelet, B. **31**, 1175 [1898].

³⁾ O. Kym, B. **37**, 1072 [1904]. (Amido-benzimidazole, die in der α -Stellung statt eines aromatischen Restes die Gruppen C.H, C.OH oder C.CH₃ enthalten, zeigen dagegen keinerlei Fluoreszenz.)

II. Benz-di-oxazole.

4.6-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-resorcin (Formel IV, S. 2922).

3.5 g Dinitroresorcin¹⁾ werden mit 7 g *p*-Nitrobenzoylchlorid im Ölbad etwa 2 Stunden auf 220–230° erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachläßt. Dann wird die braune Schmelze noch heiß in eine Schale gegossen und mit Äther verrieben; hierbei wird die amorphe Masse krystallinisch. Sie wird in kochendem Eisessig gelöst und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Braungelbe, feine Nadeln vom Schmp. 178°.

0.1050 g Subst.: 0.1844 g CO₂, 0.0218 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₁₂N₄. Ber. C 48.17, H 2.02.

Gef. » 47.90; » 2.28.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig oder Aceton. In Pyridin löst er sich spielend, doch wird der Körper dabei verändert und fällt beim Verdünnen mit Wasser als intensiv gelbe Gallerte aus.

Reduktion von 4.6-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-resorcin (Formel IV, S. 2922) zum *p,p'*-Diamido-di- α -phenyl-benz-dioxazol (Formel V, S. 2922).

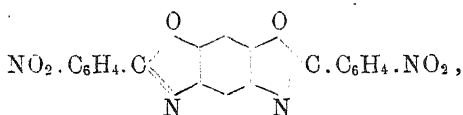
1.8 g feingepulverter Nitrokörper wurde mit 10 g Zinnchlorür, 20 g konzentrierter Salzsäure und etwas Zinn ¼ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der Nitrokörper geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten als gelbes Zinndoppelsalz aus; ein kleiner Teil bleibt unangegriffen. Das Zinndoppelsalz wird in Lösung gebracht und mit kalter, verdünnter Natronlauge übersättigt; dabei bildet sich in geringer Menge ein grünlicher, flockiger Niederschlag. Dieser wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Base mit Ammoniak als grauweißer, flockiger, noch zinnhaltiger Niederschlag gefällt, der getrocknet und so lange mit Alkohol und einigen Tropfen Ammoniak kochend ausgezogen wird, als die Lösung noch starke Fluorescenz zeigt. Beim Einengen der alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbad scheidet sich die Base als bräunliche, krystallinische Masse aus; Ausbeute etwa 50%. Zur weiteren Reinigung wird sie in heißem Aceton gelöst und Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Man erhält so glänzende, kleine Nadelchen.

Wiederholte Reduktionen unter verschiedenen Bedingungen ergaben so geringe Mengen an reiner Base, daß auf eine Analyse verzichtet werden mußte; indessen zeigten sämtliche Reaktionen, daß gleichwohl die gesuchte Base vorlag. Die Nadelchen lösen sich glatt in verdünnter Salzsäure; mit Ammoniak fallen sie wieder flockig aus. Die alkoholische Lösung zeigt prachtvoll blau-violette Fluorescenz.

¹⁾ Typhe, B. 16, 551 [1883].

Beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid acetyliert sich die Base sogleich (wie alle Amido-benzoxazole).

Alle anderen Reduktionsversuche ergaben kein besseres Resultat. Dies ließ erkennen, daß das 4.6-Dinitro-*p,p'*-dinitrodibenzoyl-resorcin während der Reduktion zum größten Teil aufgespalten wird¹⁾. Es wurde daher nach einem Körper gesucht, bei welchem der Di-oxazolring sich schon vorgebildet fände, so daß nur noch die Nitrogruppen zu reduzieren wären. So stand zu erwarten, daß bei einigermaßen beschleunigter Reduktion die Nitrogruppen sich reduzieren ließen, ohne daß sich dabei die Oxazolringe erheblich aufspalten würden. Ein solcher Körper wäre ein Dinitro-di-oxazol nachstehender Formel,



dessen Herstellung sich auch als leicht ausführbar erwies.

Das

p,p'-Dinitro-di- α -phenyl-benz-di-oxazol

kann durch direktes halbstündiges Verschmelzen von salzsaurem Diamido-resorcin mit der doppelten Menge *p*-Nitrobenzoylchlorid bei 220—240° erhalten werden. Besser verfährt man wie folgt:

5 g salzsaures Diamidoresorcin (4.6) und 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid werden mit 100 ccm Nitrobenzol überschichtet und aufgekocht. Sogleich beginnt starke Salzsäure-Entwicklung, und die Körper gehen in Lösung; gleichzeitig bildet sich ganz deutlich Wasser. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden hört die Salzsäure-Entwicklung auf. Von etwas nicht angegriffenem Diamidoresorcin wird heiß abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich dann reichlich gelbe Nadeln von Dinitro-di-oxazol aus, die zunächst zur Entfernung von Nitrobenzoesäure mit Alkohol, nachher zur Entfernung von Diamidoresorcin mit Wasser aufgekocht werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln liegt über 300°. Ausbeute 6 g.

0.1012 g Sbst.: 0.2201 g CO₂, 0.0262 g H₂O.

C₂₀H₁₀N₄O₆. Ber. C 59.66, H 2.50.

Gef. » 59.30, » 2.86.

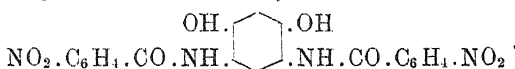
Das Dinitro-benz-di-oxazol bildet hellgelbliche Nadelchen; es ist unlöslich in Säuren, ebenso in kaltem Alkali. Von heißer Natronlauge wird es unter Zersetzung langsam gelöst. In kochendem Alkohol ist es fast unlöslich, wenig löslich in heißem Eisessig. Das beste Krystallisationsmittel ist Nitrobenzol.

Verwendet man bei der Darstellung des Dinitro-di-oxazols statt Nitrobenzol ein niedriger siedendes Lösungsmittel — am besten

¹⁾ Bei Reduktion mit Eisessig und Eisenfeile tritt momentane Zersetzung ein.

Xylol —, so wird ein ganz anderer, orangefarbener Körper erhalten¹⁾. Er erwies sich als

p,p'-Dinitrodibenzoylamido-resorcin,



1 g trocknes, fein gepulvertes, salzsaures Diamidoresorcin wird mit 2 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und etwa 10 cem Xylol rückfließend gekocht. Bald macht sich schwache Salzsäure-Entwicklung bemerkbar, und es beginnt sich ganz allmählich ein orangefarbener, sandiger Körper abzuscheiden. Erst nach etwa 12-stündigem Erhitzen hört die Salzsäure-Entwicklung fast ganz auf. Der Niederschlag wird nun abfiltriert und zur Entfernung von anhaftender Nitrobenzoesäure mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das restierende, kristallinische, orangefarbene Pulver wird von kalter, verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe aufgenommen und so von nebenbei gebildetem Dinitro-di-oxazol — das ungelöst bleibt — getrennt²⁾. Aus der alkalischen Lösung wird der Körper mit verdünnter Salzsäure sogleich wieder gefällt; man erhält ihn als gelben, flockigen Niederschlag. Da bereits beim Kochen in Xylol neben dem Orange-Körper Dinitro-di-oxazol gebildet wurde und der Orange-Körper in allen Lösungsmitteln — ausgenommen Nitrobenzol — so gut wie unlöslich ist und beim Erhitzen mit diesem bereits Wasseraustritt und Übergang in das Dinitro-di-oxazol befürchtet werden müßte, wurde er zur Analyse nach dem Umfällen aus Natronlauge-Salzsäure lediglich durch Auswaschen mit Wasser und nachheriges Auskochen mit Alkohol gereinigt.

0.1148 g Subst.: 0.2292 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

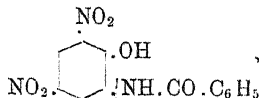
C₂₀H₁₄N₄O₈. Ber. C 54.76, H 3.21.

Gef. » 54.53, » 3.75.

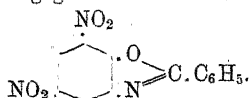
(Bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.)

Der Körper schmilzt noch nicht bei 300°. In kochendem Alkohol, Benzol oder Xylol ist er unlöslich; nahezu unlöslich in kochendem Eisessig. In verdünnter Natronlauge löst er sich mit tiefbrauner Farbe. Bei längerem Stehen oder beim Aufkochen der Lösung verändert er sich jedoch und fällt mit Salzsäure dann dunkel gefärbt und offenbar zersetzt aus.

¹⁾ Ganz ähnlich verhält sich Pikraminsäure, die beim Kochen mit Benzoylchlorid in Xylol Benzoyl-pikraminsäure liefert,



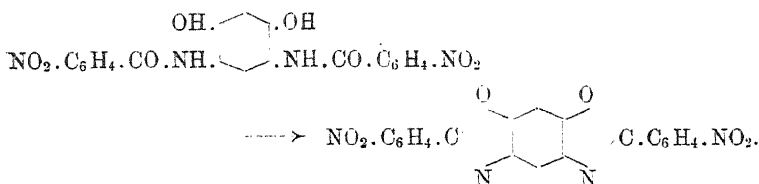
dagegen in Nitrobenzol direkt das entsprechende Benzoxazol bildet.



(Vergl. B. 32, 1430 [1899].)

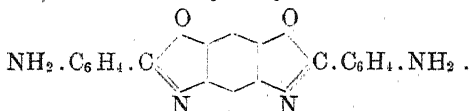
²⁾ Bisweilen entsteht neben dem Orange-Körper ziemlich viel Dinitro-di-oxazol.

Überführung von *p,p'*-Dinitrodibenzoylamido-resorcin
in Dinitro-benz-di-oxazol.



0.2 g Orange-Körper wurden 4 Stunden im Ölbad auf 260–270° erhitzt. Neben gleichzeitiger geringer Verkohlung sublimierte etwas Nitrobenzoesäure. Als eine herausgenommene Probe sich nicht mehr in verdünnter Natronlauge löste — der Orange-Körper somit nicht mehr vorlag —, wurde mit Erhitzen aufgehört. Das ursprüngliche, pulverige Ausgangsmaterial hatte sich in gelbbraune Krystalle umgewandelt. Diese lösten sich leicht in heißem Nitrobenzol unter Zurücklassung von etwas verkohlter Substanz. Beim Erkalten schieden sich die bekannten hellgelben Nadeln aus, die alle Eigenschaften des Dinitro-di-oxazols zeigten: Schmelzpunkt über 300°, Unlöslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge, dagegen Lösung beim Kochen unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

p,p'-Diamido-di- α -phenyl-benz-di-oxazol,



Vorversuche hatten gezeigt, daß das Dinitro-di-oxazol in kristallisiertem, wenn auch fein gepulvertem Zustande, bei der Reduktion nur schwer angegriffen wird; es wurde daher versucht, den Körper in eine leicht angreifbare, voluminöse Form überzuführen. Dies wird erreicht, wenn man ihn in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst und die grünliche Lösung in Eiswasser gießt. Er scheidet sich so unverändert in Form gelber, voluminöser Flocken aus.

Das Dinitro-di-oxazol kann so durch kurzes¹⁾ Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reduziert werden. Es hält jedoch sehr schwer, die Base völlig zinnfrei zu erhalten; nur durch vielfaches Umkrystallisieren ist dies zu erreichen. (Schwefelwasserstoff vermag das Zinn nicht völlig auszufällen.)

Bessere Resultate erhielten wir mit Zinkstaub und Essigsäure. 0.4 g Dinitro-di-oxazol wurden mit etwa 80-proz. Essigsäure aufgeköcht

¹⁾ Ein Probeversuch zeigte, daß bei langem Kochen mit Zinn und Salzsäure die Ausbeute an Diamidobase nur minimal ist. (Nur durch Fluorescenz nachweisbar.) Ein Zeichen, daß der Oxazolring sich hierbei aufspaltet.

und Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben. Dann wurde noch 2 Stunden rückfließend gekocht. Dabei ging alles in Lösung, bis auf einen kleinen Rest, der sich als etwas gefärbtes Ausgangsmaterial erwies. Die vom Zinkschlamm befreite Lösung wurde mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt, wobei sich die Base in Gestalt gelblich-weißer Flocken abscheidet, die mit Äther-Alkohol prachttvolle Fluorescenz zeigen. Die Roh-Base wird auf Ton getrocknet und mit kochendem Aceton ausgezogen, wobei etwas Zink zurückbleibt. Durch Wasserzusatz scheiden sich weiße, krystallinische Flocken ab, die immer noch zinkhaltig sind. Durch wiederholtes Umkrystallisieren werden sie schließlich rein erhalten.

Die Base hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Sie sintert bei etwa 170° und bleibt dann bis 300° unverändert.

0.0726 g Subst.: 0.1855 g CO₂, 0.0300 g H₂O.

C₂₀H₁₄N₄O₂. Ber. C 70.12, H 4.12.

Gef. » 69.81, » 4.54.

In verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich. In Salzsäure löst sie sich leicht; mit Ammoniak fällt sie wieder flockig-krystallinisch aus. Sie ist leicht löslich in heißem Aceton, etwas schwieriger in Alkohol, sehr leicht in Pyridin. Beim Befeuchten mit Essigsäureanhydrid und Abdampfen auf dem Wasserbad wird die Base sofort acetyliert und löst sich dann nicht mehr in verdünnter Salzsäure.

Diazotierung und Ausfärbungen.

Sowohl die Diamido-benz-di-imidazolbase als auch die Diamido-benz-di-oxazolbase wurden diazotiert, mit Amidonaphtoldisulfosäure (H), β -Naphtholdisulfosäure und α -Naphthol gekuppelt und die entstandenen Farbstoffe gereinigt.

Die vergleichenden Ausfärbungen mit den schon früher¹⁾ dargestellten Farbstoffen der Diamido-mono-benziimidazole und Diamido-mono-benzoxazole wurden stets neben einander und in folgender Weise ausgeführt:

0.1 g Farbstoff wurde kochend in 800 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Soda gelöst und in die kochende Lösung 10 g Baumwollsatın eingebracht. Unter häufigem Umziehen wird 1/2 Stde. kochend gefärbt, dann, wenn die Baumwolle bereits stark gezogen hat, werden 16 g Kochsalz (gelöst in etwa 100 ccm Wasser) unter Umziehen zugegeben. Es wird kochend noch 1/2 Stde. ziehen gelassen. Dann wird die Baumwolle herausgenommen, mit kaltem Wasser gespült und getrocknet.

¹⁾ B. 33, 2848 [1900].

Den α -Naphthol-Farbstoffen wurde statt Soda einige Tropfen Natroudlauge zugesetzt, da diese Farbstoffe in Soda nur sehr schwer löslich sind.

Nebestehende Tabelle gibt eine genaue Übersicht über die Farbstoffe der Mono-imidazol- und Mono-oxazolbasen im Vergleich zu den entsprechenden der Di-imidazol- und Di-oxazolbasen.

Imidazole	
Ausfärbungen auf Baumwolle.	
Kombination mit Amido-naphthol-disulfosäure (H):	
blau	dunkel violett
Kombination mit β -Naphthol-disulfosäure:	
hell-violett	blasser violett
Kombination mit α -Naphthol:	
violettstichig-rosa	rosa, weniger violettstichig
Oxazole	
Ausfärbungen auf Baumwolle.	
Kombination mit Amido-naphthol-disulfosäure (H):	
lila-violett	bräunlich-violett
Kombination mit β -Naphthol-disulfosäure:	
blaustichig-rot	blasser, lila-blaustichig
Kombination mit α -Naphthol:	
rosa	blasser, braunstichig-rosa

Faßt man die Ergebnisse obenstehender Tabelle zusammen, so ergibt sich, daß die Verdoppelung des charakteristischen Fünfringes — der doch allein die Substantivität bedingt — keine Verstärkung der Farbe oder der Affinität der entsprechenden Farbstoffderivate zur Baumwollfaser mit sich bringt. Vielmehr zeigte sich in allen Fällen eine mehr oder weniger deutliche Abschwächung der Farbe und Ver-

schiebung der Nuance von blau nach rot hin. Am deutlichsten zeigt sich dieser Unterschied bei den Oxazolderivaten; bei den Imidazolen tritt er am schärfsten bei der Kombination mit Amidonaphtoldisulfosäure (II) hervor.

Zürich, Universitätslaboratorium.

384. A. v. Lebedew: Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung.

[Mitteilung aus dem Biochemischen Laboratorium des Pasteurschen Instituts.]

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Baeyer¹⁾ (1870) war der erste, welcher die Vermutung ausgesprochen hat, daß bei der Vergärung der Hexosen Zwischenverbindungen entstehen, die ihrerseits zur Milchsäure führen; die letztere spaltet sich dann in Alkohol und Kohlensäure. Im Jahre 1904 hat Wohl²⁾ ein Schema vorgeschlagen, nach welchem als Zwischenprodukte Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal und Milchsäure anzusehen seien. 1906 hat Löb³⁾ ein Schema angegeben, nach welchem sich ebenso Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton als Zwischenprodukte bilden sollen. 1905 haben E. Buchner und J. Meisenheimer⁴⁾ eine Beobachtung gemacht, daß bei der Zymase-Gärung in einigen Fällen Milchsäure entsteht; sie glaubten, daß sie eine experimentelle Bestätigung der Baeyerschen Ansichten gegeben hätten, doch hat im Jahre 1906 Slator⁵⁾ gezeigt, daß Milchsäure nicht vergärbare ist, sie könnte darum höchstens nur ein Nebenprodukt sein. 1909 haben Buchner und Meisenheimer⁶⁾ hauptsächlich aus demselben Grunde die Hypothese, daß Milchsäure ein Zwischenprodukt der Gärung ist, endgültig aufgegeben. Im Jahre 1907 hat L. Iwanoff⁷⁾ durch Fällung der vergorenen Flüssigkeit mit Kupferacetat einen Zuckerphosphorsäureester isoliert, welchen er als Triosephosphorsäure betrachtete. Später ist es auch Young⁸⁾ gelungen, durch

¹⁾ B. 3, 70, 75 [1870].

²⁾ E. v. Lippmann: Chemie der Zuckerarten [1904] S. 1891; Bio. Z. 5, 54 [1907].

³⁾ Landw. Jahrb. 1906, 541. ⁴⁾ B. 37, 419 [1904], und 38, 620 [1905].

⁵⁾ Soc. 89, 141 [1906]; 93, 231 [1908]. B. 40, 123 [1907].

⁶⁾ Thiels Landw. Jahrb. 38, Erg.-Bd. 5, 272 [1909]. B. 43, 1773 [1910].

⁷⁾ H. 50, 281 [1907]. Zentralbl. f. Bakt. II, 24, 1 [1909].

⁸⁾ P. Ch. S. 23, 65 [1907].

Fällung mit Bleinitrat einen Zuckerester zu isolieren, der die empirische Formel $C_3H_5O_2(PO_4Pb)$ besaß, dabei hat dieser Autor aber keine Ansicht über die Natur des Zuckers ausgesprochen. 1908 habe ich bei den kinetischen Untersuchungen über den Verlauf der Gärung festgestellt, daß das Verschwinden des Zuckers und die Entwicklung von Kohlensäure zwei nebeneinander unabhängig verlaufende Prozesse (konsekutive Reaktionen) sind¹⁾. Im folgenden Jahre²⁾ habe ich bei den Ultrafiltrationsversuchen, als ich ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung suchte, aus dem gärenden Preßsaft einen Zuckerester durch Fällung mit Aceton isoliert, der mit Phenylhydrazin ein Osazon von der Formel $C_{24}H_{31}N_6O_7P$ gab und Metallsalze bildete. Danach sollte der Ester eine Verbindung von Phosphorsäure mit einer Hexose sein. Damit wurde zum ersten Male die Natur des Zuckers experimentell festgestellt. Ich stellte durch Schmelzpunktsbestimmung außerdem fest, daß das Produkt aus Glucose oder Lävulose dasselbe Osazon lieferte³⁾. Als ich im Jahre 1910 die Untersuchung des zusammengesetzten Osazons fortsetzte, habe ich diese Tatsache auch durch Stickstoffbestimmung bestätigt und die Überzeugung gewonnen, daß auch das Produkt aus Mannose dasselbe Osazon liefern mußte⁴⁾, was auch später von Young bestätigt wurde⁵⁾. Ich habe dabei, mich auf die Zusammensetzung des Osazons stützend, angenommen, daß der Zuckerester auf 1 Mol. Hexose 1 Mol. Phosphorsäure enthält. Da aber diese Formel mit der von Young⁶⁾ provisorisch angegebenen (auf 1 Mol. Hexose 2 Mol. Phosphorsäure) im Widerspruch stand, so habe ich nur die einzige Möglichkeit, denselben zu erklären, nämlich, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester 1 Mol. Phosphorsäure abgespalten wird⁷⁾. In derselben Arbeit habe ich auch die Phenyl- und *p*-Bromphenylhydrazone des Zuckeresters beschrieben; doch ist es mir nicht gelungen, sie umzu-krystallisieren, und aus diesem Grunde habe ich auf die weitere Analyse vorläufig verzichtet.

Das Phenylhydrazinsalz des Osazons lieferte bei der Einwirkung von $\frac{1}{20}$ *n*-Alkali zuerst ein Hexosazon mit dem Schmp. 215° ($\frac{1}{16}$ Teil des angewandten Osazons) und bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade das Glyoxalosazon ($\frac{1}{6}$ Teil). Nun konnte ich später feststellen, als ich nämlich mit der Hefe von Moritz (Paris) arbeitete, daß das Hexosazon bei der Spaltung des zusammengesetzten Osazons nicht immer erscheint, d. h. daß sich bei der Vergärung des Rohr-

¹⁾ Bio. Z. 10, 456 [1908].

²⁾ Ibid. 20, 124—125 [1909].

³⁾ Ibid. 20, 123 [1909].

⁴⁾ Ibid. 28, 214 [1910].

⁵⁾ Ibid. 32, 179 [1911].

⁶⁾ Proc. Roy. Soc., Serie B, 81, 544 [1909].

⁷⁾ l. c. S. 225.

zuckers unter gewissen Umständen zwei Zuckerester bilden, welche ihrer Zusammensetzung nach sehr ähnlich sind; von beiden tritt einer nur in sehr kleiner Menge und auch nicht immer auf. Es bleibt noch zu entscheiden, ob dies von der zur Vergärung des Zuckers angewandten Hefeart abhängt oder von der Zeit, nach der man die Gärung unterbricht. Als ich in diesem Jahre die Untersuchung der oben genannten Hydrazone des Esters fortsetzte, ist es mir gelungen, durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Phenylhydrazon den Ester zurückzugewinnen, dessen Calciumsalz die Zusammensetzung $C_3H_5O_2CaPO_4$ besaß. Außerdem konnte ich aus Methylalkohol das *p*-Bromphenylhydrazon umkrystallisieren und feststellen, daß diese Verbindung auf 1 Mol. Hexose 2 Mol. Phosphorsäure enthält¹⁾.

Schon im Jahre 1909 hatte ich mir vorbehalten²⁾, die Eigenschaften der Ester, welche sich im Preßsaft bei der Zugabe anderer Zuckerarten eventuell bilden, zu untersuchen. In Erfüllung dieser Absicht habe ich im vorigen Jahre³⁾ versucht, den Zuckerester von der Vergärung des Dioxyacetons durch trockene Hefe und Zymmin (Aceton-Dauerhefe) zu isolieren, jedoch vergeblich, obwohl eine ziemlich lebhafte Gärung stattfand. Daß das Dioxyaceton durch Hefe vergärbar ist, wurde zum ersten Male von G. Bertrand⁴⁾ nachgewiesen. 1908 hat Boysen-Jensen⁵⁾ eine vorläufige Mitteilung über das Auftreten des Dioxyacetons in der Gärflüssigkeit gemacht, welche meines Wissens nach keine Bestätigung gefunden hat. 1910 haben E. Buchner und J. Meisenheimer⁶⁾ die interessanten Versuche über die Vergärung des Dioxyacetons durch Preßsaft veröffentlicht, nach welchen es den Verfassern gelungen ist, 2-proz. Lösungen eben so gut wie Glucose selbst zu vergären, allerdings unter etwas künstlichen Bedingungen, da sie, um diese günstigen Ergebnisse zu erzielen, sich gezwungen sahen, den Preßsaft für die Versuche im Vakuum zu konzentrieren und dazu noch ebenso im Vakuum konzentriertes Koenzym (Kochsaft) zu geben⁷⁾. Wenn aber die Konzentration des Dioxyacetons 2% überstieg, so bildete sich bei diesen Versuchen nur ebensoviel Kohlensäure, als ob es sich um 2-proz. Lösungen handelte.

Neuerdings habe ich eine kurze Mitteilung in den Comptes Rendus de l'Acad. des sciences⁸⁾ gemacht, in welcher ich die Isolierung

¹⁾ Diese Arbeit, die den Gegenstand meiner zweiten Mitteilung über Hexosephosphorsäure bildet, wird demnächst an anderer Stelle erscheinen.

²⁾ loc. cit. 20, 121 [1909]. ³⁾ loc. cit. 28, 214 [1910].

⁴⁾ A. ch. [8] 3, 181 [1904].

⁵⁾ Ber. Deutsch. Bot. Ges. 26a, 666 [1908]. ⁶⁾ B. 43, 1773 [1910].

⁷⁾ B. 43, 1779 [1910]. ⁸⁾ C. r. 153, 136 [1911].

des Zuckeresters bei der Vergärung des Dioxyacetons durch den nach meiner Methode¹⁾ dargestellten Hefemacerationssaft beschrieb. Ich möchte nun einige Gärversuche mit Dioxy-aceton, die mich zur Isolierung des Esters führten, an dieser Stelle beschreiben.

Vergärung des Dioxy-acetons.

Für diese Versuche wurde Dioxyaceton nach der ausgezeichneten Methode²⁾ G. Bertrands dargestellt. Zu der Gewinnung des Macerationssaftes habe ich trockene, nach meiner Vorschrift von Hrn. Schroder (München) vorbereitete Hefe angewandt. Die Hefe wurde mit 3 Gewichtsteilen Wasser 2 Stunden bei 35° stehen gelassen, dann abfiltriert. Das Filtrat (Macerationssaft) zeigte keine Selbstgärung und besaß, nach E. Buchner³⁾ bestimmt, eine Gärkraft von 2.8.

Versuch 1. Tabelle I. In 3 Erlenmeyer-Kölbchen (A, B, C) mit Meisslschem Gärverschuß wurden je 20 ccm Macerationssaft + 0.2 ccm Toluol gegeben, außerdem wurden zum Kölbchen A 1 g Dioxyaceton, zum Kölbchen B 1 g Rohrzucker und zum Kölbchen C 1 g Dioxyaceton + 0.5 g Na₂HPO₄ zugefügt. Alle 3 Kölbchen wurden im Thermostaten bei 25° stehen gelassen und dann in bestimmten Zeitperioden gewogen.

Tabelle I.

Kölbchen	CO ₂ in g pro Stunde				Dauer der Gärung	CO ₂ in g
	2	22	24	24		
A	0.110	0.200	0.075	0.00	48	0.390
B	0.185	0.185	0.02	0.00	48	0.385
C	0.80	0.05	0.165	0.00	48	0.295

Tabelle II.

Kölbchen	CO ₂ in g pro Stunde		Dauer der Gärung	CO ₂ in g
	30	40		
A	0.100	0.060	70	0.17
B	0.135	0.015	70	0.15

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß das Dioxyaceton bis zu 5% Konzentration ebenso gut gärt wie der Rohrzucker, nur etwas langsamer, was auf die schädliche Wirkung des Dioxyacetons auf die Zymase zurückzuführen ist. Bei Zusatz von großen Mengen Phosphat wird die Geschwindigkeit des Prozesses bedeutend verlangsamt. Dasselbe gilt auch für Rohrzucker, wie es der folgende Versuch zeigt.

¹⁾ C. r. 152, 49 und 1129 [1911]; Bl. [4] 9, 76, 411, 672, 744. Die ausführlichere Arbeit wird in Annales de l'Institut Pasteur, bedeutend kürzer abgefaßt, im nächsten Heft der Zeitschr. f. physiol. Ch. erscheinen.

²⁾ A. ch. [8] 3, 181 [1904]. ³⁾ Die Zymasegärung [1903], S. 86.

Versuch 2. Tabelle II. In 2 Erlenmeyer-Kölbchen (A und B) wurden je 60 ccm Saft gegeben, ferner zum Kölbchen A 3 g Dioxyceton + 2 g Na_2HPO_4 + 1 g NaH_2PO_4 , zum Kölbchen B 3 g Rohrzucker + 3 g Phosphatmischung. Nach 1 Stunde 10 Minuten wurde die Gärung in Kölbchen A zur Isolierung des gebildeten Esters unterbrochen. Das Kölbchen B (mit Rohrzucker) wurde nach 24 Stunden noch einmal gewogen, Differenz 0.165 g, d. h. im ganzen 0.265 g. Die beiden Versuche zeigen auch, daß der Zusatz des Phosphats die Vergärung des Rohrzuckers etwas stärker hemmt als die des Dioxycetons.

Um den Einfluß der Konzentration des Dioxycetons auf seine Vergärbarkeit nachzuweisen, möchte ich hier folgenden Versuch anführen.

Versuch 3. Tabelle III. Zu den 6 Erlenmeyer-Kölbchen (A, B, C und A', B', C') wurden je 20 ccm Saft, außerdem zu den Kölbchen A, B und C entsprechend 2, 3, 4 g Dioxyceton, zu den Kölbchen A', B' und C' 2, 3, 4 g Rohrzucker zugefügt. Die Tabelle IV zeigt die Resultate der Versuche 1 und 3 zusammen (R = Rohrzucker, D = Dioxyceton).

Tabelle III.

Kölbchen	Konzentration in %	CO ₂ in g pro Tag				CO ₂ in g
		1	2	3	4	
A	10	0.35	0.10	0.04	0.00	0.49
A'	10	0.70	0.10	0.02	0.00	0.90
B	15	0.42	0.09	0.01	0.00	0.52
B'	15	0.88	0.20	0.04	0.00	1.12
C	20	0.48	0.12	0.03	0.00	0.63
C'	20	0.95	0.35	0.12	0.02	1.44

Tabelle IV.

Zucker	Konzentration in %	Dauer d. Gärung, Tagen	CO ₂ in g	Prozente des vergorenen Zuckers
D	5	2	0.39	78
R	5	2	0.39	74
D	10	3	0.49	49
R	10	3	0.90	81
D	15	3	0.52	35
R	15	3	1.12	70
D	20	3	0.63	32
R	20	4	1.44	69

In der letzten Spalte der Tabelle IV ist der Rohrzucker als Hexose berechnet. Die Menge des vergorenen Zuckers wurde der Einfachheit wegen durch Verdoppeln der Menge der entwichenen Kohlensäure erhalten.

Man sieht daraus, daß, wenn die Konzentration des Dioxycetons höher als 5 % ist, es ungefähr 2-mal schwächer vergoren wird als der Rohrzucker. Andererseits habe ich gezeigt¹⁾, daß auch beim Vergären des Rohrzuckers die Menge des vergorenen Zuckers, wenn dessen Konzentration höher als 7 % ist, mit steigender Konzentration

¹⁾ Bl. [4] 9, 678 [1911].

stark abnimmt. So werden z. B. bei der Konzentration von 7 % (auf Hexose berechnet) 83 % des zugegebenen Zuckers vergoren, bei der Konzentration von 56 % aber nur 24.5 %. Daraus folgt, daß der Unterschied im Vergären des Dioxyacetons und Rohrzuckers bloß ein quantitativer und nicht qualitativer ist. Wie ich schon oben bemerkt habe, läßt sich die schwache Vergärbarkeit des Dioxyacetons durch die Annahme der schädlichen Wirkung der starken Konzentration (über 5 %) auf die Zymase leicht erklären. Und diese Erklärung ist nicht nur eine Vermutung, sondern sie stützt sich auf die Tatsache, daß der Hefesaft durch eine große Menge Dioxyaceton viel schneller koaguliert wird als durch die entsprechende Menge des Rohrzuckers, wodurch selbstverständlich auch seine Wirksamkeit leidet. Die starken Konzentrationen des Rohrzuckers verzögern im Gegenteil die Koagulation der Eiweißstoffe des Saftes¹⁾. Buchner und Meisenheimer²⁾ haben gezeigt, daß Glycerinaldehyd ebenso wie Methylglyoxal besonders schädigend auf den Preßsaft wirkt. Sie haben infolgedessen die Vermutung ausgesprochen, daß die schädliche Wirkung des Dioxyacetons darauf beruht, daß das Dioxyaceton sich in Glycerinaldehyd verwandelt, doch konnten sie keine Bildung von Glycerinaldehyd nachweisen. Ich werde weiter unten Gelegenheit haben zu zeigen, daß das Dioxyaceton bei der Gärung unverändert bleibt; man ist darum berechtigt anzunehmen, daß das Dioxyaceton selbst ebenso wie Glycerinaldehyd, obwohl nicht in gleichem Grade, schädigend auf den Hefesaft wirkt.

Nach dieser Abschweifung, die für das Folgende von Bedeutung wird, möchte ich nun weiter die Versuche beschreiben, welche zeigen, daß bei der Vergärung des Dioxyacetons die im Hefesafte anwesende Phosphorsäure in organische (veresterte) Form übertritt. L. Iwanoff³⁾ war der erste, der die wichtige Beobachtung gemacht hat, daß bei der Vergärung der Hexosen die Menge der durch Magnesiamischung fällbaren Phosphorsäure abnimmt. Ein Jahr später haben auch Harden und Young⁴⁾ unabhängig von Iwanoff dieselbe Beobachtung gemacht. Die genannten Autoren haben dann den Zuckerester isoliert, der, wie ich zuerst gezeigt hatte⁵⁾, ein Hexose-phosphorsäureester ist.

Isolierung des Zucker-phosphorsäureesters bei der Vergärung des Dioxy-acetons.

Versuch 1. 60 cem Saft + 3 g Dioxyaceton + 1 g Na_2HPO_4 + 0.5 g NaH_2PO_4 wurden in ein Erlenmeyer-Kölbchen mit Meißelschem Verschuß

¹⁾ l. c. S. 680.

²⁾ l. c.

³⁾ Travaux de la Soc. des Natural. de St. Pétersbourg, 34 [1905].

⁴⁾ Proc. Roy. Soc., Serie B, 77, 405 [1906].

⁵⁾ l. c. S. 124.

gebracht und nach der Auflösung die Menge der durch Magnesiamischung fällbaren Phosphorsäure bestimmt. Dabei wurde auf folgende Weise verfahren. 1 ccm von dieser Lösung wurde zu 10 ccm normaler Schwefelsäure hinzugefügt und gleich darauf mit 10 ccm normaler Natronlauge neutralisiert. Dann wurden die gefällten Eiweißstoffe abfiltriert und 10 ccm des Filtrats mit Urannitrat titriert. Daß der Zuckerester dabei nicht gefällt wird, wurde schon von L. Iwanoff¹⁾ gezeigt. Die Menge des Phosphorsäureanhydrids betrug 0.7431 g. Das Kölbchen wurde gewogen und im Thermostaten bei 25° stehen gelassen. Nach 1¼ und 2¼ Stunden wurde es wieder gewogen und die Phosphorsäure in der oben angegebenen Weise bestimmt.

Nach 1¼ Stunden: $\text{CO}_2 = 0.13 \text{ g}$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.1339 \text{ g}$.

» 2¼ » $\text{CO}_2 = 0.17 \text{ »}$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.2535 \text{ »}$.

Nach 1¼ Stunden sind also 0.6092 g P_2O_5 in organische Form übergegangen. Die Gärung wurde dann durch Zusatz von 4 Vol. Alkohol (94-proz.) unterbrochen.

Versuch 2. Dieselben Bedingungen; nur wurden statt 1.5 g Phosphatmischung 3 g genommen. Der Gehalt an fällbarer Phosphorsäure war 1.1907 g P_2O_5 . Nach 1 Stunde 25 Minuten wurde das Kölbchen gewogen, die Phosphorsäure wieder bestimmt und die Gärung danach unterbrochen. $\text{CO}_2 = 0.195 \text{ g}$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.5292 \text{ g}$, d. h. es ist fast ebenso viel Phosphorsäure wie oben (0.6615 g) in eine organische Form übergegangen. Da auf 2 Mol. Dioxyaceton 1 Mol. P_2O_5 gebunden wird, wie aus dem, was unten folgt, zu ersehen ist, so wurden im 1. Versuche 0.7736 g, im 2. 0.8385 g Dioxyaceton verestert.

Der 1. Versuch lehrt, daß der Zuckerester sich im Anfang der Gärung bildet, um bald wieder gespalten zu werden. Die Gärung bei der Bildung des Esters ist besonders lebhaft, ähnlich wie bei der Vergärung des Rohrzuckers²⁾, dann aber, wenn eine große Menge des Esters gebildet ist, geht sie sehr langsam weiter. Die direkten vergleichenden Versuche, die ich an anderer Stelle veröffentlichen werde, haben nämlich gezeigt, daß auch der Zuckerester, wenn er eine gewisse Konzentration übersteigt, viel langsamer durch den Hefesaft vergoren wird, als die entsprechende Menge des Rohrzuckers, mit anderen Worten, daß die starke Konzentration des Esters hemmend auf die Geschwindigkeit des Gärungsprozesses wirkt. Man nimmt gewöhnlich an, daß eine Zwischenverbindung sich schneller zersetzt als der Ausgangsstoff; nun findet man hier einen sehr interessanten Fall, daß es, unter gewissen Bedingungen, auch umgekehrt sein kann. Es gibt, wie man sieht, auch Zwischenverbindungen, deren Rolle nicht so sehr

¹⁾ H. 50, 281 [1907].

²⁾ E. und H. Buchner und M. Hahn: Die Zymasegärung [1903] S. 142. Harden und Young: P. Ch. S. 21, 189 [1905]; Proc. Roy. Soc., Serie B, 77, 405 [1906].

in der Beschleunigung der Reaktion bestehen, sondern in der Überführung der primären Substanz in eine Verbindung, die weiter gespalten werden kann, sonst wäre der ganze Prozeß überhaupt unmöglich. Ich habe vor, Versuche auszuführen, um die volle Balance des Zuckers, der Phosphorsäure und des Esters kinetisch festzustellen.

Wie ich schon erwähnt habe, wurde die Gärung des Dioxyacetons durch Zusatz von 4 Volumen 97-prozentigem Alkohol unterbrochen. Das Ganze wurde nach einer Nacht abfiltriert und der Rückstand auf dem Filter mit der Hand abgepreßt. Der Preßkuchen wurde mit 60 ccm Alkohol wieder zerrieben und abgepreßt. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt. Die klaren Filtrate wurden zusammengegossen, im Vakuum konzentriert und dann mit Phenylhydrazin in der Kälte behandelt. Das nach einer Nacht gebildete Osazon (Blättchen) wurde aus wäßrigem Alkohol 5-mal umkrystallisiert und der Schmp. 131° bestimmt.

0.1211 g Subst.: 22.6 ccm N (24° , 755 mm).

$C_{15}H_{16}N_4O$. Ber. N 20.82. Gef. N 20.70.

Außerdem wurde das Oxim nach Piloty und Ruff¹⁾ dargestellt, Schmp. $82-83^{\circ}$. Aus diesen Analysenergebnissen geht hervor, daß das Filtrat noch Dioxyaceton enthält.

Der abgepreßte Rückstand wurde 1 Stunde lang mit 100 ccm Wasser stehen gelassen, dann filtriert und wieder abgepreßt. Diese Operation wurde noch 2-mal mit je 50 ccm Wasser wiederholt. Es wurden drei vereinigte Filtrate im Vakuum bis 30 ccm konzentriert, in ein Becherglas übergossen und mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Sofort nach dessen Zugabe entstand eine Emulsion, und auf dem Boden des Becherglases erschien eine gelbbraune, dicke Flüssigkeit. Nach einer Nacht wurde die obenstehende acetonhaltige Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit Bleiacetatlösung behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde an der Nutsche abgesaugt, mit schwacher Bleiacetatlösung ausgewaschen, bis das Filtrat wasserklar wird, in Wasser aufgeschlämmt und mit H_2S behandelt. Das Filtrat gab beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schon nach einigen Minuten ein Osazon; nach 1 Stunde fällt sich die ganze Flüssigkeit mit verfilzten gelben Nadeln und bildet einen dicken Brei. Das Osazon wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, dann aus 85-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Es bestand aus sehr schönen, sternartig zusammengesetzten, sehr langen, makroskopischen Nadeln und besaß den Schmp. $150-152^{\circ}$ (unkorr.), der identisch ist mit dem Schmelzpunkt des von mir früher dargestellten Osazons des Zuckeresters, welcher sich bei der Vergärung des Rohrzuckers bildet. Das Osazon ist orangegelb und enthält 1 Mol. Krystallwasser. Beim Trocknen bei 60° im Vakuum wird es kanariengelb. Bei $\frac{1}{2}$ -ständiger

¹⁾ B. 30, 1656 [1897].

Einwirkung von $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade entsteht nur Glyoxalosazon.

0.1192 g Sbst.: 16.1 cem N (22° , 764 mm). — 0.2036 g Sbst.: 0.0427 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1835 g Sbst.: 0.355 g CO_2 , 0.096 g H_2O .

$C_{24}H_{31}N_6O_7P$. Ber. C 52.75, H 5.68, N 15.38, P 5.68.

Gef. » 52.75, » 5.81, » 15.43, » 5.84.

Um zu sehen, ob eventuell auch eine Hexose durch Aceton mitgefällt ist, habe ich, nach der Behandlung des abgeschiedenen Esters mit Bleiacetat-lösung, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Bleisulfid abfiltriert und das Filtrat mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei entstand kein Osazon.

Kontrollversuche. 1. 60 cem Saft ohne Zusatz von Dioxyaceton wurden genau in der oben angegebenen Weise behandelt, es wurde jedoch kein Osazon erhalten. 2. 0.6 g Dioxyaceton + 0.6 g Phosphatmischung wurden in 10 cem Wasser gelöst, im Thermostaten bei 35° 2 Tage stehen gelassen und dann nach obigem Verfahren behandelt. Es wurde nur Glycosazon erhalten.

Nachdem ich festgestellt hatte, daß die Osazone der Ester, welche sich bei der Gärung des Rohrzuckers und Dioxyacetons bilden, identisch sind, habe ich auch deren Bariumsalze dargestellt und analysiert. Dabei habe ich zur Reinigung des Salzes die von L. Iwanoff¹⁾ zuerst gemachte Beobachtung — daß die meisten Metallsalze des Esters in warmem Wasser schwerer löslich sind, als in kaltem — benützt.

Um den Ester von der ihn immer begleitenden Phosphorsäure zu befreien, habe ich ihn mit Magnesiamischung versetzt, $\frac{1}{4}$ Volumen Ammoniak zugefügt, eine Nacht stehen gelassen, den Niederschlag abfiltriert und das überschüssige Ammoniak im Vakuum abdestilliert. Die übriggebliebene Flüssigkeit wurde dann neutralisiert und Chlorbariumlösung bis zum Erscheinen des Niederschlags zugefügt, letzterer abfiltriert und das klare Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei fiel ein weißer, pulveriger Niederschlag aus. Man löst ihn unter Zusatz einiger Tropfen 50-prozentiger Essigsäure in Wasser, fügt Ammoniak bis zum Erscheinen der Trübung zu, filtriert und erwärmt wieder. Diese Operation wurde 3-mal wiederholt. Der Niederschlag wurde schließlich — bis das Filtrat mit Salpetersäure enthaltender Silbernitratlösung keine Trübung gab — mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 37° im Vakuum getrocknet. Wenn man das Bariumsalz des Esters bei höherer Temperatur, z. B. bei 60° , trocknen läßt, so wird es gelblich.

Die Analyse des Bariumsalzes vom Zuckerphosphorsäureester, der sich bei der Vergärung des Rohrzuckers (A) bildet, ergab:

0.2972 g Sbst.: 0.1285 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.2588 g Sbst.: 0.1966 g $BaSO_4$. — 0.2852 g Sbst.: 0.1042 g $Mg_2P_2O_7$.

¹⁾ L. c.

Bei der Vergärung des Dioxyacetons (B):

0.2921 g Sbst.: 0.1233 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.2243 g Sbst.: 0.1706 g BaSO₄, 0.0839 g Mg₂P₂O₇.

C₆H₁₀O₄(BaPO₄)₂ oder C₃H₅O₂BaPO₄.

Ber. C 11.79, H 1.64, Ba 44.99, P 10.12.

Gef. A » 11.78, » 1.97, » 44.70, » 10.18.

B » 11.51, » 1.89, » 44.76, » 10.42.

Da die beiden Formeln C₃H₅O₂BaPO₄ und C₆H₁₀O₄(BaPO₄)₂ identisch sind, ist es nur Dank den von mir dargestellten Osazonen und Hydrazonen möglich geworden, die Natur des veresterten Zuckers festzustellen, denn bei der Hydrolyse des Zuckeresters durch mehrstündiges Kochen (Young) oder beim Behandeln mit Säuren und Alkalien (Lebedew) würde die Triose, falls sie ein Bestandteil wäre, sicher zerstört.

Ich habe schon oben gesagt, daß das Produkt aus Dextrose, Lävulose und Mannose dasselbe Osazon liefert, mit anderen Worten, daß die entsprechenden Zuckerester identisch sind. Diese Tatsache wurde später auch von Young¹⁾ auf anderem Wege festgestellt.

Nachdem ich hier den Beweis führen konnte, daß das Dioxyacetone denselben Ester liefert (zweifelloso auch der Glycerinaldehyd), so ist man berechtigt, die folgende Regel aufzustellen: alle gärfähigen Zuckerester bilden beim Anfang der Gärung denselben Zuckerester, nämlich Hexosebiphosphat. Das kann, wie es mir scheint, nur dadurch erklärt werden, daß die Hexose bei der Gärung zuerst in 2 Moleküle Triose gespalten wird, welche dann mit Phosphorsäure einen Ester, C₃H₅O₂RPO₄ bildet, der sich sofort zu C₆H₁₀O₄(RPO₄)₂ kondensiert.

Im vorigen Jahre²⁾ habe ich schon die Ansicht ausgesprochen, die ich jetzt nochmals betone: »Die Rolle der Phosphorsäure liegt bei dem Gärungsprozesse höchstwahrscheinlich nur darin, daß Dextrose bzw. Lävulose durch den Übergang in die Esterform mit nachstehender Spaltung in eine instabile Modifikation übergeführt wird, die ihrerseits viel leichter durch ein entsprechendes Enzym gespalten wird.... Wenn nun von beiden Reaktionen die eine — Spaltung des Esters — mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht, was in Wirklichkeit der Fall ist, die zweite aber praktisch mit unendlich großer Geschwindigkeit sich abspielt, so wird man nie imstande sein, die Zwischenprodukte zu isolieren. Nur eine einzige Möglichkeit besitzt man, um dies zu erzielen, man muß auch die zweite Reaktion durch einen ge-

¹⁾ Proc. Roy. Soc., Serie B, 81, 528 [1909]. ²⁾ l. c. S. 224.

eigneten spezifischen, negativen Katalysator zu verlangsamen und dadurch meßbar zu machen suchen.« Ich will nur noch hinzufügen, daß die Hexose, welche sich bei der Gärung bildet und durch Alkoholase unter Bildung von CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$ gespalten werden kann, höchst wahrscheinlich eine Acrose ist.

Die Tatsache, daß Dextrose oder Lävulose in größerer Konzentration besser vergoren wird, als die entsprechende Menge der Triose, läßt sich leicht durch die Annahme erklären, daß bei der Spaltung der Hexose die gebildete Triose nur in kleiner Konzentration auftritt, in diesem Falle aber wird sie leicht und ebenso schnell vergoren, wie es aus oben angeführten Versuchen genügend klar hervorgeht.

Alle hier mitgeteilten experimentellen Ergebnisse, ebenso wie die entwickelten theoretischen Betrachtungen veranlassen mich, das folgende Schema des Gärungsprozesses zu geben, nach welchem dessen erste Stufe im Einklang mit festgestellten Tatsachen erklärt wird.

1. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$,
2. $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{RHPO}_4 = 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{RPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,
3. $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{RPO}_4 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{RPO}_4)_2$,
4. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{RPO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\quad\quad\quad = \text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} + \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{RPO}_4 + \text{RHPO}_4$,
5. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{RPO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{RHPO}_4$.

In der Zuversicht, daß sich dieses Schema mit der Zeit als richtig erweist, bleibt noch die zweite und wichtigste Stufe zu erklären — die Bildung von Kohlensäure und Alkohol —, was mir nach oben Gesagtem auch nicht hoffnungslos scheint.

Ich behalte mir vor, diese Untersuchung, ebenso wie eine ähnliche am Glycerinaldehyd, fortzusetzen.

385. W. Borsche: Über Tetrahydro-piperin und Tetrahydro-piperinsäure.

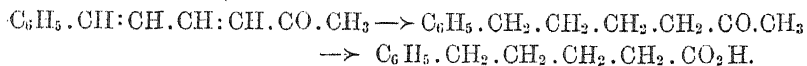
[Vorl. Mitteilung a. d. Allgemeinen Chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1911.)

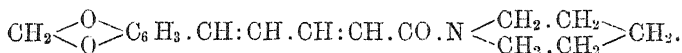
Wie ich vor kurzem in diesen Berichten¹⁾ gezeigt habe, läßt sich die bisher nur schwierig zugängliche δ -Phenyl-valeriansäure auf verhältnismäßig bequeme Weise gewinnen, indem man Cinnamalacetone durch Schütteln mit $\text{H}_2 + \text{Pd}$ zu Methyl- δ -phenylbutyl-

¹⁾ B. 44, 2594 [1911].

keton reduziert und letzteres der Oxydation mit Natriumhypobromit-lösung unterwirft:

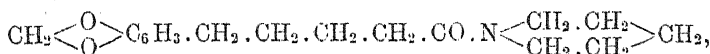


Ich habe mich jedoch bemüht, ihre Darstellung noch weiter zu vereinfachen und die dem Cinnamalaceton entsprechende Säure, die β -Cinnamenyl-acrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, direkt zu δ -Phenylvaleriansäure zu reduzieren¹⁾, und bin so schließlich dazu geführt worden, meine Versuche auch auf eine natürlich vorkommende Verbindung auszudehnen, die zu den Cinnamenylacrylsäuren in naher Beziehung steht, nämlich auf das im Pfeffer enthaltene Piperin, das Piperidid der 3.4-Methylenedioxy-cinnamenyl-acrylsäure,



Wenn man Piperin feingepulvert in der fünffachen Menge Alkohol suspendiert, eine Kleinigkeit in Wasser aufgeschwemmtes Palladiumkolloid hinzufügt und das Gemisch mit Wasserstoffgas schüttelt, wird letzteres rapide absorbiert, bis nach einiger Zeit der die Waschflaschen passierende Gasstrom plötzlich stockt und dadurch anzeigt, daß die beiden Äthylenbindungen abgesättigt sind. Bei Anwendung von 50 g Piperin ist dieser Punkt gewöhnlich nach etwa 1½ Stunden erreicht.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes versetzt man die erhaltene dunkelgefärbte Lösung mit einigen Kubikzentimetern gesättigter Kochsalzlösung, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Palladium ausgeflockt ist, filtriert und bläst den Alkohol mit Wasserdampf ab. Im Destillationsgefäß bleibt ein schwerflüssiges, farbloses Öl zurück, das, mit Äther aufgenommen und mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, unter 16 mm Druck bei 280° siedet und sich bei der Analyse als Tetrahydropiperin = δ -3.4-Methylenedioxyphenyl-valeriansäure-piperidid,



erweist:

0.2348 g Subst.: 0.6082 g CO₂, 0.1760 g H₂O.

C₁₇H₂₃O₃N. Ber. C 70.53, H 8.01.

Gef. » 70.65, » 8.38.

Die Ausbeute ist quantitativ.

¹⁾ Über diese Versuche, sowie über die Reduktion der Cinnamal-cyanessigsäure und der Cinnamal-malonsäure hoffe ich ebenfalls demnächst berichten zu können.

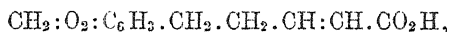
Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird Tetrahydropiperin ebenso glatt wie seine Muttersubstanz in die beiden Komponenten zerlegt, aus denen sein Molekül sich aufbaut, in Piperidin und Tetrahydro-piperinsäure. Da man es bei richtig geleiteter Reduktion sogleich in ganz reiner Form bekommt, verfährt man bei der präparativen Darstellung der letzteren am einfachsten so, daß man die vom Palladium befreite alkoholische Tetrahydropiperinlösung direkt mit Kalilauge 1:1 versetzt [auf 1 g Piperidin ungefähr 1 g Kaliumhydroxyd] und 2—3 Tage am Rückflußkühler kocht. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, entfernt Alkohol und Piperidin durch Destillation mit Wasserdampf und fällt aus der restierenden, klaren, gewöhnlich schwach bräunlich gefärbten Lösung durch Salzsäure die rohe Tetrahydropiperinsäure. Sie krystallisiert aus 50-prozentigem Alkohol in schönen, farblosen Blättchen und schmilzt exsiccator trocken bei 100—101°.

0.2563 g Subst.: 0.6093 g CO₂, 0.1500 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.83, H 6.35.

Gef. » 64.84, » 6.55.

Tetrahydro-piperinsäure ist bereits von Fittig und Buri aus »β-Dihydro-piperinsäure«,

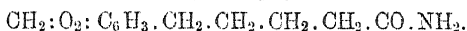


und einem Monobromderivat dieser Säure durch energische Reduktion mit Natriumamalgam gewonnen und als »Piperhydronsäure« bezeichnet worden¹⁾. Sie geben als Schmelzpunkt ihrer Säure 96° an, haben sie aber augenscheinlich nur in kleinen Quantitäten unter den Händen gehabt.

Von Derivaten der Tetrahydropiperinsäure habe ich bisher gewonnen den Methylester, ein farb- und geruchloses Öl, Sdp.₁₆ 193—195°, ferner das Chlorid. Letzteres bildet sich ohne Schwierigkeit, wenn man die gut getrocknete, rohe Tetrahydropiperinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Es ist ein dünnflüssiges Öl, das sich von nebenbei entstandener phosphoriger Säure gut abgießen läßt. Bei einem Versuch, es durch Destillation zu reinigen, zersetzte es sich vollkommen in noch nicht näher untersuchter Weise; bei 16 mm destillierte zwischen 200—220° ein farbloses, zähes Liquidum, dessen letzte Anteile krystallin erstarrten, während im Destillationsgefäß ein dunkelbraunes, sprödes Harz zurückblieb und reichlich Salzsäure entwich. Es erwies sich aber auch in ungereinigtem Zustande für weitere präparative Verwendung durchaus geeignet.

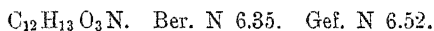
¹⁾ A. 216, 178 [1883].

Verdünt man es mit der zehnfachen Menge trocknen Athers und leitet in die eisgekühlte Lösung trocknes Ammoniakgas ein, so beginnt nach einigen Augenblicken ein dicker, weißer Niederschlag sich abzuscheiden, ein Gemisch von Chlorammonium und Tetrahydro-piperinsäure-amid,

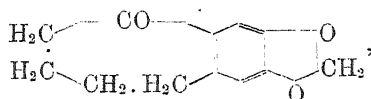


Beide werden durch Auslaugen mit kaltem Wasser getrennt und das dabei ungelöst bleibende Amid durch Krystallisation aus sehr verdünntem Methylalkohol gereinigt. Man erhält es so in weißen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmp. 110° .

0.2744 g Sbst.: 15.6 ccm N (17° , 751 mm).

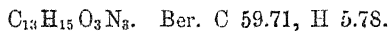


Zur Umwandlung in Methylendioxy-benzosuberanon,



wurde das aus 22 g Tetrahydropiperinsäure gewonnene rohe Chlorid mit 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch Einstellen in Eiswasser gekühlt und unter häufigem Umschütteln 14 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Die Mischung wurde gegen Zutritt der Luftfeuchtigkeit geschützt im lose verschlossenen Gefäß zwölf Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war aus dem Aluminiumchlorid ein braunes, körniges Harz geworden, das, vorsichtig mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt, das Keton als schweres, kaum gefärbtes Öl lieferte. Es wurde nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat unter vermindertem Druck destilliert, und, da es sich danach noch nicht vollkommen analysenrein erwies, einstweilen durch sein Semicarbazon charakterisiert. Dieses ist auch in siedendem Alkohol nur mäßig löslich; es krystallisiert daraus in kleinen, weißen Nadeln und schmilzt bei $238-239^\circ$ unter lebhafter Gasentwicklung.

0.2444 g Sbst.: 0.5316 g CO_2 , 0.1292 g H_2O .



Gef. » 59.33, » 5.91.

386. K. A. Hofmann und Heinrich Hock: Diazohydrazide aus Diazotetrazol, Beitrag zur Kenntnis der Stickstoffketten.

[Mitteil. aus dem Anorg.-chem. Labor. der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingeg. am 30. Sept. 1911; vorgetragen in der Sitzung am 9. Oktober 1911.)

Die Einwirkungsprodukte von Diazoniumsalzen auf Hydrazine, also die Diazohydrazide, gelten nach den Erfahrungen von E. Fischer¹⁾, Curtius²⁾, Wohl³⁾ und Dimroth⁴⁾ als sehr unbeständige Gebilde, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Azide und Amide oder in Phenole, Stickstoff und Hydrazine zerfallen. Vom Hydrazin selbst konnte eine Diazoverbindung nicht gefaßt werden, und Wohl⁵⁾ nimmt an, daß weder das Hydrazin selbst, noch sekundäre asymmetrische Hydrazine Diazohydrazide bilden.

Nun hat der eine⁶⁾ von uns aus Amino-guanidinnitrat und Natriumnitrit in neutraler Lösung eine krystallisierte, in Wasser fast unlösliche und jahrelang beständige Verbindung, $C_2H_8N_{10}O$, kurzweg Diazohydrat genannt, erhalten und dafür die Strukturformel eines Guanyl-nitrosoamido-guanyl-tetrazens, $H_3ON_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$, abgeleitet. Auch das zum Vergleich aus Diazotetrazol und Amino-guanidin dargestellte Tetrazen, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$, erwies sich bei aller Reaktionsfähigkeit doch als sehr beständig, ebenso die aus Diazotetrazol und Amido-tetrazol entstandene Diazoaminotetrazolsäure⁷⁾, $HN_4C.N_2.NH.CN_4H$.

Da nun diese Verbindungen Diazohydrazide bzw. ein Diazoamid vorstellen, hofften wir, aus Diazotetrazol und Hydrazinen die für die Frage nach der Existenz- und Reaktionsfähigkeit von Stickstoffketten wichtigen Tetrazene, $R.N:N.NH.NH.R$, bzw. $R.N:N.N(NH_2).R$ in neuen, beständigen Repräsentanten darstellen zu können.

Diese Versuche gelangen vorzüglich, und wir erhielten die folgenden Tetrazene in reiner Form:

Diazotetrazol-amino-guanidin, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH) + 1 H_2O$.

Diazotetrazol-semicarbazid, $HN_4C.N_2.NH.NH.CO.NH_2 + 1 H_2O$.

Diazotetrazol-benzalamino-guanidin, $HN_4C.N_2.N(N:C_6H_5).C(NH_2)(NH)$.

Diazotetrazol-phenylhydrazid, $HN_4C.N_2.N(NH_2).C_6H_5$.

Bis-diazotetrazol-hydrazid, $HN_4C.N_2.NH.NH.N_2.CN_4H$.

¹⁾ A. 199, 306 [1879]. ²⁾ B. 26, 1263 [1893].

³⁾ ibid. 26, 1587; 33, 2741 [1900]. ⁴⁾ ibid. 43, 2904 [1910].

⁵⁾ loc. cit. 2745.

⁶⁾ B. 43, 682 und 1087 [1910], sowie A. 380, 131 [1911].

⁷⁾ Hofmann und Hock, B. 43, 1866 [1910].

Von der Diazoamino-tetrazolsäure wurden neu dargestellt das sekundäre Dicyandiamidinsalz und das tertiäre Natriumsalz.

Die Diazohydrazide aus Diazotetrazolsäure¹⁾ sind zwar sehr reaktionsfähig und verpuffen bei erhöhter Temperatur, das Bis-diazotetrazol-hydrazid explodiert oberhalb 90° mit furchtbarer Heftigkeit, doch vertrugen alle monatelanges Aufbewahren bei der abnormen Temperatur des vergangenen Sommers (bis 35°); sie erwiesen sich also in dieser Hinsicht den eingangs erwähnten, von Hofmann dargestellten Tetrazenen als vollkommen ebenbürtig. Dies muß umso mehr wundernehmen, als das Diazotetrazol²⁾ selbst in ziemlich verdünnter wäßriger Lösung alsbald spontan explodiert. Wir führen die im Vergleich mit den Abkömmlingen der Phenyl-diazoniumsalze enorme Beständigkeit der Diazotetrazol-hydrazide auf die ungewöhnliche Häufung der Stickstoffatome zurück, welche dazu verhilft, daß die noch unverbrauchten Affinitäten der Stickstoffatome die für sich allein hinfälligen Teile stützen.

Der Zerfall der Stickstoffketten erfolgt bei den Tetrazenen mit gerader Stickstoffkette in alkalischer Lösung nach dem von Curtius gegebenen Schema $R.N_2.NH.NH.R$, in saurer Lösung überwiegend

in der von E. Fischer und Wohl gekennzeichneten Richtung

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ R.N_2|NH.NH.R \\ OH|H \end{array}$$

Letztere gilt auch für die in alkalischer Lösung beständigen verzweigten Tetrazene, $R.N_2.N(NH_2).R$, bei saurer Spaltung.

Diazotetrazol-aminoguanidin, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH) + 1H_2O$. Dieses Diazohydrazid ist von K. A. Hofmann³⁾ aus den Komponenten in essigsaurer Lösung dargestellt, aber nur im Hinblick auf die Verschiedenheit von dem aus Amino-guanidinnitrat und Natriumnitrit erhaltenen Tetrazen $C_2H_8N_{10}O$ betrachtet worden.

Die nähere Untersuchung bestätigte diese Verschiedenheit und zeigte, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Forscher Diazohydrazide mit gerader Tetrazenkette bei aller Reaktionsfähigkeit doch höchst beständig sein können.

Die aus blaßgelben, meist zentrisch vereinten, doppelbrechenden Nadelchen bestehenden Präparate haben sich trotz feuchter Luft und wochenlang anhaltenden Temperaturen von 25—35° nicht verändert. Zersetzung gegen 142°.

¹⁾ Nach Thieles Vorschrift, A. 287, bereitet.

²⁾ J. Thiele, A. 270, 55 ff. ³⁾ B. 43, 1091 [1910].

0.0613 g Sbst. (nach Dumas): 43.6 ccm N (24°, 695 red.). — 0.0623 g Sbst. (nach Dumas): 44.3 ccm N (22°, 695 red.).

$C_2H_6N_{10} + 1H_2O$. Ber. N 74.48. Gef. N 74.75, 75.24.

Nach langem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd steigt der Stickstoffgehalt unter teilweisem Wasseraustritt auf 77.23 % N. Als echte Tetrazolverbindung reagiert diese in Wasser merklich lösliche Substanz gegen Lackmus sauer, wird aber auch von verdünnter Säure, z. B. 3-proz. Salpetersäure, leicht gelöst, ohne indessen charakteristische Salze zu bilden. Sehr schön krystallisiert aber ein Perjodid, $C_2H_7N_{10}J_2$: oberflächlich glänzend schwarze, von braun nach schwarz pleochroitische Krystalle mit würfelförmlichem Habitus.

Man erhält dieses Perjodid auch bei Luftausschluß aus dem Diazohydrazid und konzentrierter Jodwasserstoffsäure, wobei unter Zerstörung eines geringen Teiles der Substanz 7.7 % N entweichen und das hierbei gelieferte Jod die Hauptmenge des Jodids in das schwer lösliche Perjodid verwandelt.

0.2187 g Sbst. (nach Dumas): 61.3 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1035 g Sbst. (nach Dumas): 29.0 ccm N (24°, 769 mm). — 0.1305 g Sbst. (nach Reduktion mit schwefliger Säure): 0.1445 g AgJ.

$C_2H_7N_{10}J_2$. Ber. N 32.93, J 59.75.
Gef. > 32.76, 32.58, > 59.85.

Zur Warnung sei bemerkt, daß zwar das Ausgangsmaterial nur wie Schießpulver verpufft und das Perjodid gleich dem früher aus Guanyl-nitroso-amido-guanyl-tetrazen dargestellten Perjodid, $C_2H_7N_{10}J_5$, nur schwach verpufft, daß aber diese Perjodide in Berührung mit Silbernitrat und Salpetersäure (bei der Carius-Bestimmung) äußerst gefährlich explodieren. Behandelt man das Perjodid mit Natriumacetatlösung, so entsteht unter Hydrolyse das anfängliche Hydrazid.

Geschlämmtes Quecksilberoxyd verändert dieses Diazotetrazolaminoguanidin bei gewöhnlicher Temperatur nicht; Fehlingsche Lösung entwickelt sogleich Stickstoff und hinterläßt ein braunes Kupfersalz (vermutlich Diazotetrazol-Kupfer). Benzaldehyd gibt keine Verbindung, was gegen die sonst noch mögliche Formel $HN_4C.N_2.N(NH_2).C(NH_2)(NH)$ spricht, zumal die Benzalverbindung¹⁾ dieser α -Formel aus Benzalamino-guanidin leicht entsteht.

Die Spaltung mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur liefert, wie schon früher²⁾ erwähnt, Tetrazyl-azoimid, Ammoniak und Cyanamid, verläuft also im Sinne der Curtiusschen Hauptreaktion für Diazohydrazide, $HN_4C.N_2.NH.NH.C(NH_2)(NH)$.

¹⁾ cf. weiter unten.

²⁾ B. 43, 1091 [1910].

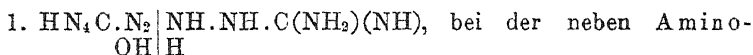
Dagegen entweichen beim Kochen mit 4-proz. Schwefelsäure oder Salpetersäure neben Cyan 15.19—15.51 % N, was mehr als 2 Atomen N entspricht. Im Rückstande hinterbleiben Amino-guanidin bzw. seine Spaltungsprodukte und Amido-tetrazolsäure. Um diese zu bestimmen, wurde mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Wie ein Kontrollversuch mit reiner Amidotetrazolsäure ergab, ist diese Fällung nicht das in der Literatur verzeichnete einfache Silbersalz, sondern dessen Doppelsalz mit Silbernitrat, $\text{H}_2\text{NCN}_4\text{Ag} \cdot \text{AgNO}_3$.

Ber. Ag 59.66, N 23.20.

Gef. » 59.43, » 22.97.

Unter Berücksichtigung dieser Zusammensetzung wurde festgestellt, daß bei der Säurespaltung 1 Mol des Hydrazides nahezu 1 Mol Amidotetrazolsäure liefert.

Die Stickstoffentwicklung erfolgt nach der normalen Reaktion von E. Fischer und Wohl:



guanidin primär Diazotetrazol-Salz entsteht, das, wie Thiele¹⁾ und Marais fanden, beim Kochen mit Wasser fast ganz in Cyan und Stickstoff zerfällt, also 5 N liefert. Die primäre Abspaltung von Diazotetrazol²⁾ läßt sich nachweisen durch Erwärmen mit β -Naphthylamin in saurer Lösung, wobei ein rotgelber Azofarbstoff entsteht.

Die Bildung von Amidotetrazolsäure erfolgt nach der von Curtius angegebenen zweiten Richtung:

2. $\text{Ac.NH.NH.N:N.Ar} \rightarrow \text{Ar.NH}_2 + \text{Ac.N}_3$, also in unserem Falle $\rightarrow \text{HN}_4\text{C.NH}_2$ (Amidotetrazol) und $(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{C.N}_3$ (Carbamid-imidazid), das nach Thiele und nach Hantzsch³⁾ beim Kochen der wäßrigen Lösung fast quantitativ in 1 Mol Amidotetrazol übergeht. Wenn beim Kochen mit stark verdünnten Säuren die beiden Reaktionen in annähernd gleichem Tempo verlaufen, dann gibt die Addition der beiden für 2 Mol Diazotetrazol-aminoguanidin nahezu 5 Atome N und 2 Mol Amidotetrazolsäure, was mit den Tatsachen übereinstimmt.

Wie besondere Versuche ergaben, gewinnt mit steigender Säurekonzentration 2. die Oberhand, während beim Kochen mit Wasser 1. überwiegt und außerdem in geringer Menge das Produkt der Alkalisplaltung, nämlich Tetrazylazoimid, auftritt.

¹⁾ A. 273, 147.

²⁾ Hierauf beruhen wohl auch die von uns früher (B. 43, 1089 [1910]) mit dem Guanyl-nitroso-amino-guanyl-tetrazen erzielten Färbungen.

³⁾ A. 314, 339 [1901].

Das schon früher von uns aus Aminoguanidinnitrat und Natriumnitrit in neutraler Lösung mit vortrefflicher Ausbeute erhaltene Guanylnitroso-amido-guanyltetrazen¹⁾, $\text{H}_2\text{ON}_4\text{C.N}_2\text{.NH.NH.C(NH}_2\text{)(NH)}$, erfährt durch Natronlauge sowie durch Kochen mit Wasser oder Säuren dieselben Spaltungen wie das eben behandelte Diazotetrazolguanidin, liefert also mit Natronlauge Tetrazylazoimid, Ammoniak und Cyanamid, mit heißer, verdünnter Säure für 1 Mol. etwas mehr als 2 N und fast genau 1 Mol Amidotetrazolsäure neben Cyan, Hydrazin und Harnstoff, mit heißem Wasser gegen 4 N und nebenbei Tetrazylazoimid. Dieses findet sich auch in untergeordneter Menge im Filtrate von der Darstellung dieses schön krystallisierten Körpers, wahrscheinlich infolge einer geringfügigen Spaltung durch das Wasser.

Die Übereinstimmung beider Tetrazene hinsichtlich ihrer Spaltungsprodukte zeigt, daß beiden dieselbe mittlere Stickstoffkette eigen ist.

Es bedarf nur des Wasseraustrittes aus der linksseitigen Nitrosoamidoguanyl-Gruppe, dann sind beide Tetrazene identisch.

Der loc. cit. gegebenen ausführlichen Beschreibung haben wir nur anzufügen, daß im Laufe von fast zwei Jahren die schönen Krystalle des Guanylnitroso-amido-guanyltetrazens sich in feuchter Luft und bei hoher Sommertemperatur nicht zersetzten.

Diazotetrazol-semicarbazid, $\text{HN}_4\text{C.N}_2\text{.NH.NH.CO.NH}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$.

Es fällt aus kalter Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat auf Zusatz von Diazotetrazollösung als weißer Niederschlag heraus; kann durch Lösen in kalter Lauge und Füllen mit Salpetersäure gereinigt werden und bildet farblose, doppeltbrechende Kryställchen.

0.1176 g Sbst. (nach Dumas): 67.2 ccm N (23°, 771 mm). — 0.0933 g Sbst. (nach Dumas): 54.2 ccm N (24°, 758 mm). — 0.1520 g Sbst.: 0.0731 g CO_2 , 0.0531 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_9\text{O} + 1 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. C 12.70, H 3.70, N 66.66.

Gef. » 13.10, » 3.80, » 66.59, 66.84.

Dieses Diazohydrazid ist unbegrenzt haltbar, schmilzt bei 122° und verpufft erst bei hoher Temperatur. Trotz seiner geringen Löslichkeit in Wasser reagiert es doch gegen Lackmus stark sauer und wird von Laugen zunächst unverändert gelöst. Erst nach langem Verweilen der alkalischen Lösung tritt Spaltung ein in demselben Sinne, wie sie in der Siedehitze alsbald erfolgt, nämlich nach der

¹⁾ B. 43, 682 [1910]. A. 380, 134 [1911].

Hauptreaktion von Curtius: $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH.CO.NH}_2$ unter Bildung von Tetrazyl-azoimid, $\text{HN}_4\text{C.N}_2$ und Harnstoff, bezw. dessen Spaltungsprodukte.

Dieselbe Spaltung erfolgt bei längerem Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, ohne daß Stickstoff und Hydrazin auch nur spurenweise auftreten. Das nach 5-stündigem Erhitzen im Wasserbad mit 10-prozentiger Salpetersäure entstandene Tetrazyl-azoimid wurde als Silbersalz, $\text{AgN}_4\text{C.N}_2$, gewogen und gleich der theoretischen Menge gefunden.

Daß die noch zu erwartende Spaltung in Diazotetrazol gar nicht eintritt, läßt sich noch einfacher zeigen mittels β -Naphthylamin oder β -Naphthol in sauren Lösungen, die beide, auch nach längerem Erwärmen, ganz ungefärbt bleiben.

Die Eindeutigkeit dieses Verhaltens fällt im Hinblick auf das nächstverwandte Diazohydrazid aus Amidoguanidin, $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH.C(NH}_2\text{)(NH)}$, besonders auf; denn dieses zerfällt, wie vorher beschrieben, in saurer Lösung in ganz anderem Sinn. Doch bietet sich eine einfache Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß das aus Amidoguanidin stammende Hydrazid auch basische Eigenschaften hat, somit für Säurewirkung einen Ansatzpunkt bietet, während unser Diazotetrazol-semicarbazid nur sauer reagiert und selbst von konzentrierter Salzsäure, Überchlorsäure, rauchender Jodwasserstoffsäure nicht gebunden wird.

Die von E. Fischer und Wohl für α -Hydrazide, $\text{R.N}_2.\text{N(NH}_2\text{).R}$, fast ausschließlich beobachtete Spaltung in Phenol, Stickstoff und Arylhydrazin tritt also in unserem Falle überhaupt nicht ein, was uns berechtigt, die unverzweigte Formel eines β -Hydrazides zu wählen.

Hiermit stehn im Einklang die Indifferenz unserer Substanz gegen Benzaldehyd, der durchaus saure Charakter und die Bildung aus Diazotetrazol und Aceton-semicarbazid unter Verdrängung von Aceton. Der unter der letzterwähnten Bedingung ausfallende weiße Niederschlag erwies sich nach der Stickstoffbestimmung und dem qualitativen Verhalten als identisch mit dem direkt aus Semicarbazid erhaltenen Produkt.

Um nun zum direkten Vergleich die am α -Hydrazinstickstoff substituierten Diazohydrazide kennen zu lernen, stellten wir die folgenden Diazotetrazol-hydrazide dar.

Diazotetrazol-benzalamino-guanidin, $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{N(NC}_6\text{H}_5\text{).C(NH}_2\text{)(NH)}$, fällt aus Benzalamino-guanidin in essigsaurer Lösung durch Diazotetrazol-Lösung als intensiv orangerote Fällung nieder, die aus alkoholischer Lösung durch Einengen im Vakuum

vollkommen rein als orangerote, zentrisch vereinte Nadeln erhalten wird.

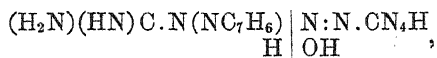
Auch dieses Diazohydrazid ist bei Zimmertemperatur vollkommen haltbar und zerfällt erst gegen 132°.

0.0799 g Sbst. (nach Dumas): 36.2 ccm N (23°, 750 mm). — 0.0923 g Sbst., mit 40 ccm 4-prozentiger Schwefelsäure gekocht: 15.0 ccm N (24°, 766 mm).

$C_9H_{10}N_{10} + 1H_2O$. Ber. N 50.72, N₂ 20.30.

Gef. » 51.56, » 18.85.

Außer dem Stickstoff wurden bei der Säurespaltung nachgewiesen Cyan, Benzaldehyd und Hydrazin, woraus folgt, daß dieser Vorgang in der von Wohl für die α -Hydrazide angegebenen Weise erfolgt:



worauf die rechte Seite in Stickstoff und Oxytetrazol und dieses weiterhin in Stickstoff und Cyan zerfällt. Würde diese Säurespaltung ausschließlich in der angegebenen Weise erfolgen, dann müßten 25.4 % Stickstoff frei werden. Da wir 18.85 % Stickstoff erhielten, zerfallen gegen $\frac{4}{5}$ in diesem Sinne, der Rest liefert nebenher Amidotetrazol und Ammoniak.

Besonders wichtig ist das Verhalten dieses α -Hydrazides gegen Natronlauge, weil hierin ein sehr wesentlicher Unterschied besteht gegenüber den β -Hydraziden aus Diazotetrazol mit Amino-guanidin und Semicarbazid und deshalb für diese letzteren die unsymmetrische α -Hydrazidformel unwahrscheinlich wird.

Mit konzentrierter Natronlauge bildet das Diazotetrazol-benzal-amino-guanidin ohne Spaltung ein Natriumsalz in orangeroten, zentrisch vereinten Nadeln, dessen rotgelbe, wäßrige Lösung bei 90° längere Zeit unverändert bleibt und danach in der Kälte durch verdünnte Schwefelsäure unzersetzt gefällt wird. Kocht man danach die saure Lösung, so erfolgt die oben geschilderte Spaltung, ohne daß in irgend einer Phase Tetrazylazoimid auftritt, während dieses aus Diazotetrazol-aminoguanidin und -semicarbazid in alkalischer Lösung fast quantitativ hervorgeht.

Wie das vorhergehende, so ist auch das Diazotetrazol-phenylhydrazid, $HN_4C.N_2.N(NH_2).C_6H_5$, in der Kette verzweigt. Dies stimmt mit A. Wohls¹⁾ Befund überein, der aus Diazobenzol und Phenylhydrazinen α -Hydrazide erhielt. Nur ist das Produkt aus Diazotetrazol sehr beständig bei mittleren Temperaturen.

¹⁾ B. 33, 2745 [1900].

Die orangegelbe Fällung läßt sich aus einer Mischung von Methylalkohol und Äther umkrystallisieren und zerfällt erst bei 139°.

0.1058 g Sbst. (nach Dumas): 50.6 ccm N (22°, 760 mm). — 0.0913 g Sbst.: 0.1378 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1037 g Sbst., mit 50 ccm 4-prozentiger Schwefelsäure gekocht: 31.5 ccm N (24°, 763 mm).

C₇H₈N₈. Ber. C 41.20, H 3.9, N_{gesamt} 54.90, N₅ 34.31.

Gef. » 41.34, » 4.3, » 55.34, » 35.00.

Auch hier beruht die Säurespaltung auf einer Hydrolyse nach dem Bilde $\text{HN}_4\text{C.N}_2 \begin{array}{c} \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \mid \text{H} \end{array}$, worauf die linke Seite 5 Atome Stickstoff und 1 CN liefert und die rechte Seite zum Phenylhydrazin wird. Dieses wurde als Benzalverbindung isoliert. Gegen Natronlauge zeigt dieses Hydrazid große Beständigkeit, indem das braunrote Natriumsalz erst beim Kochen Stickstoff, Phenylhydrazin und vielleicht Amidotetrazol liefert. Auch hier entsteht kein Tetrazylazoimid.

Diese Beispiele von typischen Diazo- α -hydraziden zeigen in Übereinstimmung mit A. Wohl, daß die unsymmetrische Kette R.N:N.N(NH₂).R in Stickstoff, Phenol und Hydrazin zerfällt.

Bis-diazotetrazol-hydrazid, HN₄C.N₂.NH.NH.N₂.CN₄H.

Dieses Hydrazid bietet besonderes Interesse, weil nach den Erfahrungen anderer Autoren Hydrazin selbst keine isolierbaren Diazohydrazide bilden sollte, und weil in ihm eine beständige 6-Stickstoffkette gegeben ist.

Fügt man die aus 2 g Amidotetrazol stammende Lösung von Diazotetrazol-Chlorhydrat zu einer Lösung von 1.4 g Hydrazinchlorhydrat und 3 g Natriumacetat unter starker Kühlung, so tritt bald eine milchweiße Trübung auf, die nach 10 Minuten zur vollendeten gelblich-weißen Fällung wird. Nach dem Waschen mit Eiswasser, Alkohol und Äther bildet das Hydrazid doppeltbrechende Flitterchen, die im Exsiccator bei 25° monatelang vollkommen beständig sind, aber durch Drücken mit einem Glasstab oder Erhitzen auf 90° mit hellem Knall furchtbar explodieren; z. B. wird ein Kartenblatt siebartig durchlöchert, wenn die aufgestreuten Stäubchen mit einer Flamme berührt werden.

0.0506 g Sbst. nach Dumas mit sehr viel Kupferoxyd verbrannt: 38.5 ccm N (24°, 763 mm). — 0.0510 g Sbst. beim Kochen mit 7-prozentiger Schwefelsäure: 12.1 ccm N (21.2°, 781 mm).

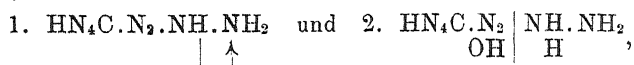
C₂H₄N₁₄. Ber. N_{gesamt} 87.50, N₅ 31.25.

Gef. » 87.79, » 28.31.

Auf das einfache Hydrazid, HN₄C.N₂.NH.NH₂, würde der Gesamtstickstoff gleichermaßen stimmen. Auch die bei einer so explo-

siven Substanz wenig zuverlässige Kohlenstoffbestimmung läßt zwischen den beiden Möglichkeiten nicht entscheiden. Wohl aber bieten die Produkte der Säurespaltung hierfür genügende Anhaltspunkte. Gefunden wurde, daß neben Cyan nahezu 5 Atome Stickstoff entweichen, während im Rückstand kein Hydrazin, sondern Ammoniak und Tetrazylazoimid hinterblieben.

Die einfache Formel würde die Bildung von Tetrazyl-azoimid, Ammoniak, Cyan und Stickstoff sehr gut erklären nach den Hauptreaktionen, die Curtius und Wohl in vergleichbaren Fällen beobachteten, nämlich:



wo 1. Tetrazylazoimid, $\text{HN}_4\text{C.N}_3$, und Ammoniak, 2. die Zerfallsprodukte des Diazotetrazols: Stickstoff und Cyan, aber auch Hydrazin geben würde, das wir nicht auffinden konnten. Ebenso wie das Ausbleiben der Hydrazinreaktion in den sauren Zersetzungsprodukten spricht gegen die einfache Formel die Tatsache, daß bei der alkalischen Spaltung kein Ammoniak austritt.

Kalte, konzentrierte Natronlauge liefert mit unserem Hydrazid zunächst intensiv gelbe, doppeltbrechende Platten eines Natriumsalzes, das nach dem Verdünnen mit Wasser Stickstoff entwickelt und Tetrazylazoimid neben Amidotetrazol hinterläßt, ohne daß Ammoniak auftritt. Nach der einfachen Formel und der von uns in den analogen Fällen bestätigten Hauptreaktion von Curtius müßte Ammoniak auftreten nach dem Vorgang $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH}_2$.

Dagegen stehen unsere Beobachtungen im besten Einklang mit der Annahme eines Bis-diazotetrazol-hydrazides. Dieses liefert bei der sauren Spaltung $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH} \begin{array}{c|c} \text{N}_2.\text{CN}_4\text{H} \\ \text{H} & \text{HO} \end{array}$ rechtsseitig die von Thiele beobachteten Spaltungsprodukte des Diazotetrazols, nämlich 5 Stickstoffatome und Cyan; linksseitig das einfache Diazotetrazol-hydrazid, das dann nach Curtius in Tetrazylazoimid, $\text{HN}_4\text{C.N}_3$ und Ammoniak zerfällt.

Bei der alkalischen Spaltung wird wiederum nach dem Schema von Curtius $\text{HN}_4\text{C.N}_2.\text{NH.NH.N}_2.\text{CN}_4\text{H}$ linksseitig Tetrazylazo-

imid und rechtsseitig zunächst Tetrazyltriazen, $\text{H}_2\text{N.N}_2.\text{CN}_4\text{H}$, gebildet, das nach Analogie mit dem von Dimroth entdeckten Phenyltriazen äußerst leicht in Stickstoff und Amidotetrazol zerfallen muß.

Für unsere Formel und gegen die Annahme eines einfachen Diazotetrazol-hydrazides oder eines verzweigten Bisdiazotetrazolhydrazides,

$(\text{HN}_4\text{C.N}_2)_2\text{N.NH}_2$, spricht außer diesen Spaltungsreaktionen die Beständigkeit unserer Substanz gegen Benzaldehyd, sowie die lediglich saure Natur, die sich in der Rötung von Lackmus und der Salzbildung mit Natronlauge, ferner in der Unlöslichkeit in kalter 3-prozentiger Salpetersäure oder Schwefelsäure äußert.

Fehlingsche Lösung gibt unter Gasentwicklung eine braungelbe Lösung, aus der beim Erwärmen rotbraune Flocken niederfallen, die ein Cuprisalz des Diazotetrazols sein dürften, da sie in verdünnter Schwefelsäure zunächst unlöslich sind, beim Kochen aber Stickstoff entwickeln.

Die Erfolge, die wir bei der Einwirkung von Diazotetrazol auf Hydrazine erzielten, veranlaßten uns auch zu versuchen, ob hydrazinfreie Amine, wie Guanidin und Guanylharnstoff (Dicyan-diamidin), in essigsaurer Lösung mit Diazotetrazol entsprechende Diazoamide liefern. Wir erhielten aber statt dessen mit diesen Basen lediglich Salze der Diazoamido-tetrazolsäure¹⁾, $\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3$. Daraus folgt, daß bei den vorhin beschriebenen Diazohydraziden aus Aminoguanidin und aus Semi-carbazid nicht die Imino- bzw. Aminogruppen, sondern nur die Hydrazingruppe selbst mit dem Diazosalz reagiert.

Das Dicyan-diamidin-Salz der Diazoamido-tetrazolsäure, $\text{HN}_4\text{C.N:N.NH.CN}_4\text{H}$, fällt aus einer gekühlten Lösung von Dicyan-diamidinsulfat und Natriumacetat auf Zusatz von Diazotetrazol in gelblichen, mikroskopisch feinen, zentrisch gruppierten Nadeln aus, aber nur in mäßiger Ausbeute.

0.1080 g Sbst.: 0.0743 g CO_2 , 0.0357 g H_2O . — 0.1063 g Sbst. (nach Dumas): 66.8 ccm N (23° , 730 red.).

$\text{C}_2\text{N}_{11}\text{H}_3, 2(\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_6\text{O})$. Ber. C 18.70, H 3.81, N 69.09.

Gef. » 18.76, » 3.67, » 69.61.

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte das Dicyan-diamidin als Nickelsalz nachgewiesen werden.

Aus der gelben Lösung in kalter Natronlauge erhielten wir durch Füllen mit Alkohol das von uns noch nicht beschriebene tertiäre Natriumsalz der Diazoamido-tetrazolsäure in doppeltbrechenden gelben Nadeln.

0.0672 g Sbst. (nach Dumas mit Kupferoxyd-Bleichromat): 34.5 ccm N (24° , 754 mm). — 0.0695 g Sbst.: 0.0553 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{N}_{11}\text{Na}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 58.13, Na 26.04.

Gef. » 58.40, » 25.82.

Dieses Salz ist in Wasser mit gelber Farbe und alkalischer Reaktion leicht löslich, durch Salpetersäure wird die farblose freie Säure ge-

¹⁾ Hofmann und Hock, B. 43, 1866 [1910].

fällt. Ferner erhielten wir aus der alkalischen Lösung das von uns schon beschriebene, schön krystallisierte Bariumsalz $(C_2N_{11})_2Ba_3 + 8H_2O$, dessen Zusammensetzung wir durch die Elementaranalyse bestätigten.

Das Guanidinsalz der Diazoamido-tetrazolsäure entsteht in geringer Ausbeute auf dieselbe Weise wie das vorhin beschriebene Dicyan-diamidinsalz und wurde durch Elementaranalyse, sowie durch die Darstellung des Bariumsalzes bestätigt.

Auf den ersten Blick hin mag es befremden, daß Diazotetrazol mit Dicyan-diamidin und mit Guanidin Salze der Diazoamido-tetrazolsäure, $HN_4C.N:N.NH.CN_4H$, bildet.

Doch ist anzunehmen, daß entweder die Diazotierung des Amido-tetrazols in der zur Vermeidung von Explosionen nötigen Verdünnung nicht vollständig ist, oder daß in der essigsauren Mischung rückgängige Spaltung in Amidotetrazol und salpetrige Säure einsetzt. Dann sind aber die früher¹⁾ von uns aufgefundenen Bedingungen der Entstehung von Diazoamido-tetrazolsäure gegeben, nämlich das Vorhandensein von Diazotetrazol und Amidotetrazol in essigsaurer Lösung.

387. Franz Fischer und Max Wolf: Über die Synthese von ganz hochprozentigem Wasserstoffperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung.

[Aus dem Elektro-chemischen Laborat. der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

Vor etwa 3 Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Ringe Beobachtungen über die Bildung von Wasserstoffperoxyd²⁾, darunter auch solche über die Darstellung mit stiller elektrischer Entladung mitgeteilt. In einem auf ca. 130° gehaltenen Berthelotschen Rohr wurde Wasserdampf allein oder besser Wasserdampf mit beigemischtem Sauerstoff durchladen. Die Temperatur war über 100°, damit sich die Wände der Berthelotschen Röhre nicht mit Wasser beschlagen und dadurch Isolationsfehler hervorrufen konnten. Die Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd waren gering, die verdünnte Lösung enthielt nur 0.003 Gewichtsprocente. Daran war zum Teil die relativ hohe Temperatur schuld.

Inzwischen haben wir die Darstellungsversuche durch stille elektrische Entladung wieder aufgenommen. Aber wir gehen nunmehr

¹⁾ B. 43, 1870 [1910].

²⁾ Franz Fischer und O. Ringe, B. 41, 952 [1906].

statt vom Wasserdampf von dessen Komponenten, vom Knallgas aus. Es liegen viele Anzeichen dafür vor, daß die Wasserbildung aus Knallgas über Wasserstoffperoxyd geht, mit anderen Worten, das Molekül O_2 wird zunächst durch H_2 zu Wasserstoffperoxyd und dann erst weiter zu Wasser reduziert. Insbesondere hat Moritz Traube¹⁾ gezeigt, daß zugeleiteter Sauerstoff an der Kathode bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure quantitativ zu Wasserstoffperoxyd reduziert werden kann. Wenn nun aber bei der Durchladung von Knallgas zunächst Wasserstoffperoxyd und dann erst Wasser sich bildet, so mußte bei richtiger Kühlung das erste Produkt sich kondensieren lassen.

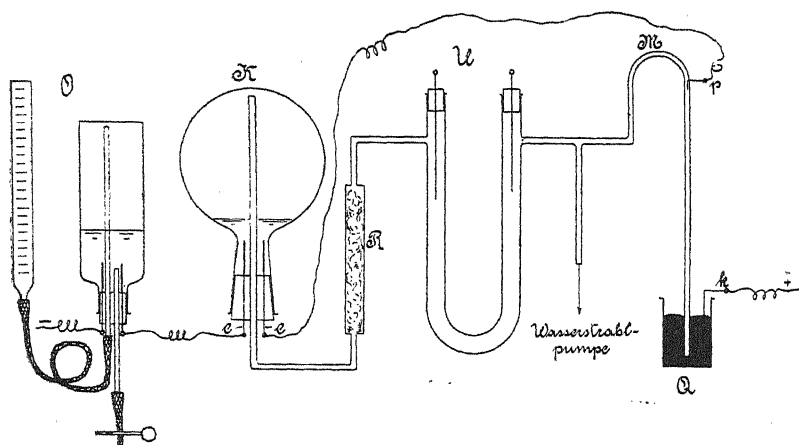
Die Durchladung von Knallgas hat nun aber ihre Gefahren, denn bei der sogenannten stillen elektrischen Entladung treten gelegentlich kleine Fünkchen auf, die das Knallgas zur Explosion bringen. Man kann sich aber auf dreierlei Weise davor schützen. Entweder man arbeitet unter stark vermindertem Druck, dann entzündet sich Knallgas nicht mehr, oder man nimmt Wasserstoff und Sauerstoff in solchem Mengenverhältnis, daß keine Explosion möglich ist, oder schließlich, man verdünnt das Knallgas mit anderen Gasen, z. B. mit Argon oder mit Kohlensäure usw.

1. Versuche unter vermindertem Druck.

Apparatur: Wir verschlossen einen $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben mit langem Halse (K in Fig. 1) durch einen gut dichtenden Gummistopfen, durch den ein enges Glasrohr bis fast an den Boden reichte. Außerdem trug der Stopfen noch 2 Nickeldrahtelektroden (e). In den Kolben wurde so viel 60-proz. Kalilauge gebracht, daß beim Umkehren gerade der Hals angefüllt war. Das aus dem Gummistopfen herausragende Glasrohr wurde durch Druckschlauch mit dem mit Watte beschickten, 20 cm langen Rohr R und dann mit dem U-Rohr U verbunden, welches 2 Aluminiumelektroden trug. Dieses stand weiter in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe; außerdem war das Quecksilbermanometer M eingeschaltet. In dieses war in ungefähr 73 cm Höhe über dem unteren Quecksilberniveau der Platindraht p eingeschmolzen; der Kupferdraht k tauchte in das Quecksilbergefäß Q . Diese Einrichtung hatte folgenden Zweck: Wenn wir den einen Pol einer elektrischen Batterie mit der einen Elektrode von K , den anderen mit k und außerdem p mit der anderen Elektrode leitend verbanden, dann konnte erst in dem Augenblick in K Knallgas entwickelt werden, wo die Wasserstrahlpumpe das Quecksilber in M bis p emporgesaugt hatte, wenn also nur noch 3 cm. Quecksilberdruck herrschte. Außerdem hatten wir noch

¹⁾ Moritz Traube, Sitzungsberichte der Kgl. Pr. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1887, S. 1041 und gesammelte Abhandlungen S. 499.

das Öttelsche Coulombmeter *O* zur Kontrolle der in *K* entwickelten Knallgasmenge in den Stromkreis gebracht.



Figur 1.

Versuch: Die Wasserstrahlpumpe wurde in Tätigkeit gesetzt und die Entladungen des Induktoriums durch das U-Rohr gesandt¹⁾. Diese gingen in Form eines dicken Fadens durch das Rohr, der sich mit besser werdendem Vakuum verbreiterte. Das U-Rohr steckte in einem Gefäß mit flüssiger Luft, damit entstehendes Wasserstoffperoxyd trotz des Vakuums sofort kondensiert würde. Nachdem das Vakuum 3 cm geworden war, begann automatisch die Knallgas-Entwicklung. Das Knallgas explodierte bei diesem Druck nicht. Hauptsächlich in der Nähe der Aluminium-Elektroden kondensierten sich auf der Wand des U-Rohres innerhalb 10 Minuten geringe Mengen von Reaktionsprodukten. Darin ließ sich Wasserstoffperoxyd nachweisen. Titanschwefelsäure wurde gelb gefärbt und Kaliumpermanganat-Lösung reduziert. Die bisher angestellten Versuche ergaben folgende Resultate:

a) Dauer ca. 8 Minuten, entwickelte Knallgasmenge 281 ccm, gebildetes

$$\text{Wasserstoffperoxyd } 3.2 \text{ mg. } 281 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 281}{22.4 + 11.2} = 150.5 \text{ mg.}$$

Daraus könnten werden: $150.5 \cdot \frac{17}{18} = 142 \text{ mg}$ Wasserstoffperoxyd. Die Ausbeute betrug 2.25% derjenigen, die sich hätte ergeben können, wenn aller Sauerstoff des Knallgases zu Wasserstoffsperoxyd reduziert worden wäre.

¹⁾ Das Induktorium mit Despretz-Unterbrecher stammte von Keiser und Schmidt. Spule 23 cm lang, 11 cm Durchmesser. Antrieb: 4 Volt, 4.5 Amp.

b) Dauer 10 Minuten, Knallgasmenge 55 ccm, Wasserstoffperoxyd 0.8 mg.

$$55 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 55 \cdot 16}{(22.4 + 11.2) \cdot 18} = 27.8 \text{ mg H}_2\text{O}_2, \text{ d. h. } 2.88 \% \text{ der möglichen Ausbeute.}$$

c) Dauer 10 Minuten, Knallgasmenge 54 ccm, Wasserstoffperoxyd 0.7 mg.

$$54 \text{ ccm Knallgas} = \frac{(2 + 16) \cdot 54 \cdot 17}{(22.4 + 11.2) \cdot 18} = 27.4 \text{ mg H}_2\text{O}_2, \text{ d. h. } 2.56 \% \text{ der möglichen Ausbeute.}$$

Die Konzentration des gebildeten Wasserstoffperoxyds wurde nicht ermittelt, dazu war die Menge des Kondensates zu gering.

Zwei weitere Versuche, bei denen das U-Rohr nicht mit flüssiger Luft, sondern durch eine Kältemischung von -20° gekühlt wurde, verliefen ergebnislos. Erwähnt sei noch, daß beim Ausspülen des U-Rohres nach diesen Versuchen jedesmal Nebel auftraten, die sich, wie es schien, in Wasser nur schwer oder gar nicht lösten.

Es handelte sich nun darum, die Ausbeute zu erhöhen. Da bei dem Vakuum, in dem wir arbeiteten, sehr wenig Materie im U-Rohr vorhanden war, so stellten wir zunächst Versuche darüber an, wie weit man mit dem Druck hinaufgehen kann, ohne Explosion des Knallgases befürchten zu müssen.

Wir verschlossen an einer Saugflasche mit weitem Halse die seitliche Öffnung und füllten sie vollständig mit ausgekochter, gesättigter Natriumchlorid-Lösung. Darauf fingen wir in einem Explosions-Eudiometer über einer gleichen Lösung Knallgas (ca. 1 ccm) auf und verschlossen das Rohr mit dem Daumen. So brachten wir das Eudiometerende unter das Flüssigkeitsniveau der Saugflasche. Wurde jetzt der seitliche Ansatz der Saugflasche geöffnet, so floß aus ihr ein Teil der Lösung heraus. Nachdem dies geschehen, wurde das Eudiometer durch seinen Gummiring luftdicht im Halse der Saugflasche befestigt, und dann wurde ihr seitliches Rohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Erst wurde nun ein möglichst geringer Druck hergestellt und dann abwechselnd der Druck erhöht und gefunkt, bis Explosion eintrat.

Wir fanden im Mittel aus mehreren Versuchen, daß bei ca. 146 mm die Grenze für die Explosibilität lag. Dabei betrug der Partialdruck des Wasserdampfes im Knallgas 35 mm.

Wir wollen in nächster Zeit Versuche unter entsprechend erhöhtem Druck machen, um dabei eine größere absolute Menge Knallgas zu durchladen. Wir werden später darüber berichten.

2. Versuche mit **nicht** explosiblen Gemischen von Sauerstoff und Wasserstoff.

In Bunsens »Gasometrische Methoden« findet man S. 338, daß die Grenze der Entzündungsmöglichkeit durch einen Funken für ein Gemisch von Knallgas und Sauerstoff annähernd bei folgender Zu-

sammensetzung liegt: 91 Raumteile Sauerstoff und 9 Raumteile Knallgas. Ein Gemisch von 91.3 Raumteilen Sauerstoff und 8.7 Raumteilen Knallgas explodierte nicht mehr, ein Gemisch von 90.3 Raumteilen Sauerstoff und 9.7 Raumteilen Knallgas explodierte noch. Ein Gemisch von Sauerstoff und Knallgas explodiert also — mit andern Worten — nicht mehr, wenn zu einem Raumteil Knallgas mehr als das zehnfache Volumen Sauerstoff gefügt wird. Andere Forscher finden hierfür andere Zahlen¹⁾. Nach Davy muß man etwas mehr als 9 Raumteile Sauerstoff zufügen, nach Gay-Lussac genügen 5 Teile Sauerstoff. Nach Turner muß man 14 Raumteile zufügen, nach einem anderen Forscher benötigt man dazu 10.68 Raumteile Sauerstoff.

Die Verschiedenheit dieser Angaben hängt wohl mit der jeweiligen Verschiedenheit in Bezug auf die Feuchtigkeit des Gases, auf seine Temperatur und auf die Art und Stärke des Funkens zusammen. Wir haben uns deshalb entschlossen, die Grenze der Explosibilität für unsere Versuchsbedingungen selbst zu bestimmen, und zwar haben wir sie festgestellt für einen Überschuß an Sauerstoff wie auch für einen Überschuß an Wasserstoff. Wir haben sie gefunden für überschüssigen Sauerstoff bei der Zusammensetzung: ca. 5.45 Vol.-Proz. Wasserstoff und 94.55 Vol.-Proz. Sauerstoff, d. h. bei 8.17 Raumteilen Knallgas und 91.83 Raumteilen Sauerstoff, d. h. also, wenn man zu einem Raumteil Knallgas ca. 11.3 Raumteile Sauerstoff hinzugibt. Ferner haben wir die Grenze bestimmt für einen Überschuß an Wasserstoff und haben sie bei der Zusammensetzung 5.3 Vol.-Proz. Sauerstoff und 94.7 Vol.-Proz. Wasserstoff gefunden, also bei 15.9 Vol.-Proz. Knallgas und 84.1 Vol.-Proz. Wasserstoff, d. h. wenn man zu einem Raumteil Knallgas 5.3 Raumteile Wasserstoff fügt. Die Angaben in der Literatur sind schwankend, Bunsen gibt darüber nichts an. Die Zahlen der anderen Forscher sind 9.7, 9, 3.93 Vol. usw.

Aus unseren Untersuchungen ersahen wir, daß auf alle Fälle Gemische, welche 3 % Wasserstoff neben 97 % Sauerstoff oder 3 % Sauerstoff neben 97 % Wasserstoff enthalten, durch den Funken nicht explodieren und deshalb gefahrlos der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt werden können.

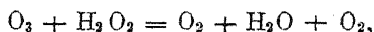
Wenn man mittels der stillen elektrischen Entladung aus Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen Wasserstoffperoxyd²⁾, nicht aber Wasser er-

¹⁾ Vergl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, Abt. 1, Heidelberg 1907, S. 96.

²⁾ Nachträglich entdeckten wir die Patentschrift D. R. P. Nr. 229573, nach welcher Alexandre de Hemptinne in Gent (Belgien) zwecks Gewinnung von Wasserstoffperoxyd nicht explosible Gemische von Wasserstoff

zielen will, so wird man zunächst naturgemäß von einem Gemisch ausgehen, welches einen Überschuß an Sauerstoff enthält. Wir haben mit einem solchen Gemisch Versuche angestellt. Es wird aber dabei kaum Wasserstoffperoxyd, sondern vorwiegend Ozon erzeugt. Dies ist z. B. bei einem nicht explosiblen Gemisch von 3 Tln. Wasserstoff und 97 Tln. Sauerstoff der Fall. Daß vorwiegend Ozon entsteht, liegt, nach unserer Meinung, an den Massenverhältnissen. Nehmen wir die Bildungsgeschwindigkeit für Ozon und für Wasserstoffperoxyd annähernd gleich an, so werden natürlich in der Zeiteinheit mehr Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Ozon oxydiert als unter Bildung von Wasserstoffperoxyd reduziert werden. Nun wirken aber Ozon und Wasserstoffperoxyd unter gegenseitiger Zersetzung auf einander ein; wenn also während der Entladung mehr Ozon da ist als Wasserstoffperoxyd, so bleibt nach der Entladung nur eine verminderte Menge Ozon übrig, aber kein Wasserstoffperoxyd.

Daß Ozon auf Wasserstoffperoxyd zersetzend wirkt, ist schon 1858 von Schönbein beobachtet worden¹⁾. Von manchen Forschern wurde dem widersprochen; deshalb hat Schöne²⁾ im Jahre 1879 die gegenseitige Zersetzung von O_3 und H_2O_2 noch einmal genau nachgeprüft und bestätigt. In verdünnter Lösung ist die Einwirkung keineswegs momentan; man darf aber annehmen, daß konzentriertes Wasserstoffperoxyd und konzentriertes Ozon sehr heftig mit einander reagieren. Schöne hat Folgendes festgestellt: Er fing über Wasser in einem Kolben, der mit seinem Halse in eine Wanne tauchte, eine bestimmte Menge von 7-prozentigem Ozon auf. Dann führte er, ebenfalls von unten, in den Kolben in einem Röhrchen eine bestimmte Menge von 1-prozentigem Wasserstoffperoxyd ein. Der Kolben wurde nun unter Wasser geschlossen und geschüttelt. Nachher zeigte sich sowohl der O_3 -Inhalt als der H_2O_2 -Inhalt des Kolbens vermindert. Bei überschüssigem H_2O_2 waren in einem Versuche nach einer halben Stunde 51.4 % des vorhanden gewesenen O_3 zerstört und nach einer Stunde 98.5 %. Genau um denselben Betrag erwies sich der Sauerstoffgehalt des angewendeten H_2O_2 vermindert, woraus hervorgeht, daß das H_2O_2 und das O_3 sich gegenseitig zersetzen nach der Gleichung:



und Sauerstoff durch Berthelotsche Röhren und mit Wasser beschickte Absorptionsflaschen im Kreislauf treibt. Die Patentbeschreibung enthält keinerlei Zahlen über die Ausbeuten. Er sagt aber, daß es bei Wasserstoff-Überschuß besser ginge, als bei Sauerstoff-Überschuß.

¹⁾ Schönbein, J. pr. [1] 77, 130 [1858].

²⁾ Schöne, A. 196, 239 [1879].

Einströmenlassen von Wasser von m über a in die Flasche G mittels der Hähne D und L in den vorher mit Wasser gefüllten 1-l-Kolben K gedrückt. Dieser Kolben war in Zehntelliter geteilt. So wurde genau 1 l unseres Gasgemisches abgemessen, wobei das Wasser aus K durch f floß. Zu jedem Versuch sollte immer das Gasquantum aus K , welches durch das Rohr f durch Wasser verdrängt wurde, die Waschflasche W , die Berthelotsche Röhre E und die Waschflasche T mit der gleichen Durchströmungsgeschwindigkeit durchfließen. Diese wurde durch das Endiometer R kontrolliert. Die Waschflasche W enthielt konzentrierte Schwefelsäure; das Berthelotsche Rohr war innen und außen mit Stanniol belegt und konnte in Kältemischung oder flüssige Luft gesteckt werden, die Waschflasche T enthielt Titansäure-Lösung zur Kontrolle, ob alles Wasserstoffperoxyd in dem Berthelotschen Rohr kondensiert blieb. Nur bei ganz großer Durchströmungsgeschwindigkeit färbte sich die Lösung in T gelb. Bei den quantitativen Versuchen wurde alles Wasserstoffperoxyd in E zurückbehalten.

a) Versuche bei Zimmertemperatur: Bei den ersten Versuchen steckte das Berthelotsche Gefäß in Wasser von 22° . Prozentgehalt des Gasgemisches an $O_2 = 4\%$. Das beste Ergebnis war Folgendes:

Sauerstoff im Gasgemisch	Dauer Stdn.	Liter Gas	mg H_2O_2 gefunden	mg H_2O_2 pro Liter	% der Theorie
4%	3	0.5	1.96	3.92	6.4

b) Versuche bei -20° : Das Berthelotsche Gefäß steckte in einer Kältemischung. Die besten Versuche ergaben:

4%	2	1	20.83	20.83	34.1
3%	1.75	0.5	7.65	15.3	33.6

Der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute ist unverkennbar. Wir haben deshalb das Berthelotsche Gefäß mit Alkohol von ca. -80° umgeben.

c) Versuche bei -80° .

4%	3.5	1	33.0	33.0	54.0
----	-----	---	------	------	------

Noch höher stiegen die Ausbeuten, als wir das Berthelotsche Gefäß in flüssige Luft brachten.

d) Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft: Die nachstehend angegebenen Versuche sind alle mit einem Gasgemisch von 3 % Sauerstoff und möglichst mit einer Durchströmungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{3}$ l pro Stunde ausgeführt. Trotzdem schwanken die Resultate. Aber sie sind alle höher als beim besten der bisher beschriebenen Versuche, der bei -80° angestellt war.

388. Julius Meyer:

Zur Kenntnis der Isomerie der drei Allozimtsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

Auf Grund seiner Versuche über die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen der drei Allozimtsäuren vom Schmp. 68° , 58° und 42° kommt Hans Stobbe¹⁾ zu dem Schlusse, daß diese drei Säuren entweder »drei Gattungen einer trimorphen *cis*-Zimtsäure« sind, oder »daß hier zwei chemisch verschiedene, isomere Säuren vorliegen, die monomorphe Allozimtsäure (68°) und die dimorphe Isozimtsäure (58° und 42°). Mit diesem Zwitterschlusse scheint mir (H. Stobbe) der derzeitige Stand der Allo- und Isozimtsäure-Frage, auch unter Berücksichtigung aller übrigen, von anderen Seiten gewonnenen Ergebnisse, am besten charakterisiert zu sein.« Damit wäre nun die Klärung der Allozimtsäure-Frage, die nach den Untersuchungen von E. Biilmann²⁾, C. Liebermann³⁾ und auch von H. Stobbe⁴⁾ selbst eingetreten war, wieder verloren gegangen. Indessen scheint der zweite Schluß H. Stobbes doch nicht so zweifelsfrei zu sein, um die Biilmannsche Annahme der Trimorphie der Allozimtsäuren in Frage zu stellen. Hierin bestärken mich noch Beobachtungen und Untersuchungen an den drei Allozimtsäuren, die ich mit einer größeren Menge des kostbaren Materials schon vor längerer Zeit vornehmen konnte und die ich zum Teil hier veröffentlichen will. Das Material verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Giesel (Braunschweig); es wurde einer sorgfältigen Reinigung durch Umkrystallisation aus heißem Wasser unterzogen. Die hierbei gewonnenen und längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Produkte zeigten scharfe Schmelzpunkte bei 68° , bzw. 58° und 42° . Schmilzt man die Allosäuren häufiger um, so scheint eine geringe Zersetzung einzutreten, da die vorher schneeweiße Farbe ins Gelbliche hinüberspielt und die Schmelzpunkte etwas unscharf werden.

Die Beobachtungen Biilmanns, daß man durch geeignetes Impfen der unterkühlten geschmolzenen Allozimtsäuren nach Belieben jede der drei Modifikationen erhalten kann, konnten im weitesten Umfange bestätigt werden. Die Darstellung der drei Allosäuren gelingt ebenso leicht, wenn man die übersättigten wäßrigen Lösungen mit geringen Mengen der gewünschten Modifikation versetzt. Bei diesem Impfen

¹⁾ B. 44, 2753 [1911]. ²⁾ B. 42, 182, 1443 [1909]; 43, 569 [1910].

³⁾ B. 42, 1027, 4659 [1909]; 43, 411 [1910].

⁴⁾ B. 43, 504 [1910]; 44, 2735, 2739 [1911].

ist natürlich auf die Temperatur der wäßrigen Lösung Rücksicht zu nehmen. Dieses Darstellungsverfahren hat den großen Vorzug, daß die gewünschte Allosäure in sehr reinen Krystallen erhalten wird. Sie muß allerdings noch längere Zeit getrocknet und hierbei vor Infektionen geschützt werden. Denn auch die festen, trocknen Krystalle der 58°- und 42°-Allozimtsäure vermögen sich nach Berührung mit 68°-Krystallen in diese umzuwandeln, wie Liebermann und genauer Stobbe gefunden haben. Läßt man in einem Röhrchen die Allozimtsäure-Schmelze zur 42°- oder 58°-Säure erstarren, so daß das Röhrchen mit der krystallinischen Masse angefüllt ist, so kann man nach Infektion der Oberfläche mit 58°- oder 68°-Krystallen die Geschwindigkeit der fortschreitenden Umwandlung messend verfolgen. Es ergab sich, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit $42^\circ \rightarrow 68^\circ$ am größten ist, dann folgt $42^\circ \rightarrow 58^\circ$ und $58^\circ \rightarrow 68^\circ$. Auch die Krystallisationsgeschwindigkeiten der unterkühlten Schmelzen lassen sich leicht mit einander vergleichen. Am größten ist die Geschwindigkeit Schmelze $\rightarrow 68^\circ$, dann folgen Schmelze $\rightarrow 58^\circ$ und Schmelze $\rightarrow 42^\circ$. Die genaueren Angaben werden an anderer Stelle gegeben.

Die Umwandlungswärme der drei Allozimtsäure-Modifikationen hat Hr. Prof. Dr. W. A. Roth (Greifswald) auf meine Bitte hin bestimmt. Es ergab sich, daß diese Umwandlungswärmen so klein sind, daß sie nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnten. Über die Größe der Umwandlungsenergie ist damit natürlich noch nichts gesagt.

H. Stobbe ist nun sehr überrascht, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit ohne Infektion in der Nähe des Schmelzpunktes der 42°- und der 58°-Säure unendlich klein, bei -180° aber so außerordentlich groß ist, daß sie also durch Temperaturniedrigung beschleunigt wird. Indessen sind diese Verhältnisse nicht außergewöhnlich, sondern fügen sich unseren Kenntnissen über die Reaktionsgeschwindigkeit in derartigen heterogenen Systemen völlig ein. Wie die Untersuchungen über die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei den Schwefel-Modifikationen und bei anderen Stoffen gelehrt haben, wächst bei enantiotropen und monotropen Modifikationen die Umwandlungsenergie mit fallenden Temperaturen, so daß mit Berücksichtigung der Änderung der Umwandlungswiderstände bei einer mehr oder weniger tiefen Temperatur ein Optimum der Umwandlungsgeschwindigkeit auftreten muß. Es sind also diese Verhältnisse bei der Allozimtsäure im Einklang mit den übrigen Beobachtungen über die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Modifikationen.

Auf Grund seiner Versuche über die Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkristallen

kommt H. Stobbe dann zu dem Ergebnis, »daß die beiden labilen (42°- und 58°-) Säuren sich sehr nahe stehen, daß dagegen die 68°-Säure doch eine Sonderstellung einnimmt. Man gewinnt ohne weiteres den Eindruck, daß die Verschiedenheit der krystallinen 68°-Säure mit den »42°- und 58°-Zwillingsäuren« doch zuweilen in den Schmelzflüssen erhalten bleibt, und daß also die Vorgeschichte der Schmelzen der drei Säuren doch von Einfluß auf die Natur der Erstarrungsprodukte sein kann.« Nach Stobbe brauchen die Schmelzflüsse nicht unter allen Umständen und zu allen Zeiten identisch zu sein.

Dieser Folgerung kann ich mich nicht anschließen; denn nach meinen Beobachtungen über die Erstarrungsprodukte der nichtgeimpften Schmelzen liefern die Schmelzen der 42°- und 58°-Säure beim Erstarren im Eis-Kochsalz-Gemisch nicht nur in erster Linie die 42°-Säure und gelegentlich die 58°-Säure, sondern auch recht häufig direkt die stabile 68°-Säure. Andererseits habe ich aus den Schmelzen der 68°-Säure unter den gleichen Versuchsbedingungen, nämlich Erhitzen der zugeschmolzenen Röhrchen mit 0.01—0.7 g Substanz in siedendem Wasser während 5—45 Minuten, nicht nur wieder in erster Linie die 42°-Säure und dann auch die 68°-Säure, sondern recht häufig auch die 58°-Säure erhalten können. Einen Unterschied im Verhalten der Schmelzen der drei Säuren in Bezug auf die spontanen Krystallisationsprodukte habe ich nicht erkennen können. Ich ziehe aus meinen Beobachtungen vielmehr den Schluß, daß die Schmelzen der drei Allozimtsäure-Modifikationen bei der freiwilligen Krystallisation unter Ausschluß von Impfkernen in erster Linie zur 42°-Säure erstarren, wie es die Frankenheim-Ostwaldsche Regel verlangt, daß aber auch die 58°- und die 68°-Säure erscheinen können. Die Veranlassung zum primären Auftreten der stabileren Formen muß in zufälligen Versuchsbedingungen gesucht werden, die wir zurzeit noch nicht beherrschen. Hierher gehört wohl das Auftreten und die Konzentration der Krystallisationszentra der drei Modifikationen in den bis unter die entsprechenden metastabilen Grenzen unterkühlten Schmelzen, ferner die Abhängigkeit der Konzentrationen dieser Krystallisationskerne von der Geschwindigkeit der Abkühlung, von zufälligen, wenn auch nur spurenweisen Beimischungen, von der Beschaffenheit der Gefäßwand usw.

Ein anderes Argument dafür, daß die drei Allozimtsäuren chemisch isomer sind, muß in der völligen Identität der Lösungen erblickt werden, die noch mit den verschiedenen Modifikationen in Berührung sind. Ich habe die Leitfähigkeit der gesättigten Allozimtsäure-Lösungen gemessen und keinen Unterschied der Affinitätskonstanten feststellen können. Bei 25° ergab sich die Konstante

K. 10⁶ der gesättigten und dann verdünnten Lösungen der 42^o-, 58^o- und 68^o-Säure zu 141.0, 140.9 und 141.0. Diese Werte stimmen mit den N. Bjerrumschen gut überein.

Daß die Schmelzen der drei Allozimtsäuren nicht nur optisch identisch sind, zeigte die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, die durch Titration festgestellt wurde.

Tabelle.

Löslichkeit der geschmolzenen Allozimtsäure in reinem Wasser.

Temp.	Aus 68 ^o -Säure		Aus 58 ^o -Säure		Aus 42 ^o -Säure		Mittel	
	Norm.	g im Liter	Norm.	g im Liter	Norm.	g im Liter	Norm.	g im Liter
18.0 ^o	0.0924	13.67	0.0919	13.60	0.0921	13.62	0.0921	13.63
25.0 ^o	0.0972	14.38	0.0983	14.54	0.0973	14.40	0.0977	14.44
35.0 ^o	0.1088	16.10	0.1083	16.02	0.1082	16.02	0.1085	16.05
45.0 ^o	0.1220	18.05	0.1224	18.13	0.1227	18.15	0.1222	18.11
55.0 ^o	0.1388	20.55	0.1381	20.42	0.1386	20.52	0.1385	20.50
65.0 ^o	0.1582	23.42	0.1588	23.48	0.1578	23.36	0.1583	23.43
75.0 ^o	0.1866	27.62	0.1875	27.74	0.1872	27.70	0.1870	27.69

Es wurden außerdem die Löslichkeiten der drei festen Allozimtsäure-Modifikationen in Wasser bestimmt.

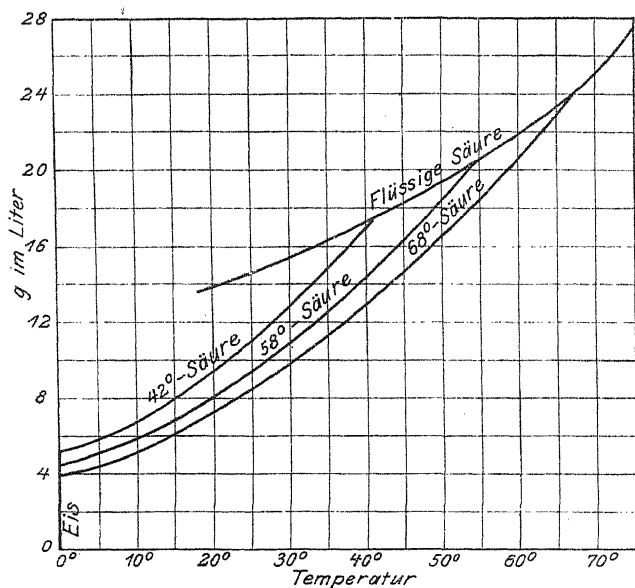
Tabelle.

Temperatur	Normalität	g im Liter
Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmp. 68 ^o .		
18.0 ^o	0.0465	6.88
25.0 ^o	0.0571	8.45
35.0 ^o	0.0753	11.14
45.0 ^o	0.0978	14.46
55.0 ^o	0.1245	18.45
Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmp. 58 ^o .		
18.0 ^o	0.0514	7.62
25.0 ^o	0.0633	9.37
35.0 ^o	0.0888	12.39
45.0 ^o	0.1088	16.09
Löslichkeit der Allozimtsäure vom Schmp. 42 ^o .		
18.0 ^o	0.0604	8.95
25.0 ^o	0.0746	11.03
35.0 ^o	0.0988	14.61

Wie folgende Figur zeigt, ist die Löslichkeit der labilen Allozimtsäure-Modifikationen stets größer als die der stabilen. Dieses Verhalten steht im völligen Einklang mit dem notwendigen Verhalten von polymorphen Modifikationen. Auch die Lage der kryohydratischen Punkte

der drei Säuren harmoniert hiermit. Sie ergaben sich im Gefrierpunktsbestimmungsapparate mit nachfolgender Titration zu:

--0.060⁰ und 5.03 g im Liter bei der 42°-Säure,
 --0.054⁰ » 4.26 » » » » » 58°- » ,
 --0.046⁰ » 3.87 » » » » » 68°- » .



Die Molekulargewichte der gelösten Substanzen berechnen sich hieraus zu 141, 146 und 155, während der theoretische Wert 148 ist.

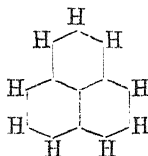
Es liegt also bisher kein Versuchsmaterial vor, das die Annahme einer chemischen Isomerie zwischen der 68°-Allozimtsäure einerseits und den 58°- und 42°-Säuren andererseits genügend begründen kann. Die gesamten Beobachtungen lassen es vielmehr sicher erscheinen, daß die Biilmannsche Annahme richtig ist und wir es hier mit drei polymorphen Modifikationen der *cis*-Zimtsäure zu tun haben.

Hrn. Prof. Giesel (Braunschweig) danke ich auch hier für die freundliche Überlassung des Versuchsmaterials und Hrn. Prof. W. H. Roth (Greifswald) für die Bestimmung der thermochemischen Daten.

389. Ernst Mohr: Zum Benzol-Problem.

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

Hr. H. Pauly weist im letzten Heft¹⁾ auf die für das Benzol-Problem wichtige Aufgabe der Darstellung des Kohlenwasserstoffs



hin, weil »nur die Armstrong-Baeyersche Zentralformel die Existenz dieses Kohlenwasserstoffs voraussehen läßt, nicht aber die Kekulé'sche Formel mit ihren doppelten und einfachen Bindungen«. Hierzu ist zu bemerken, daß der obigen Konstitutionsformel die Bruttoformel $C_{13}H_9$ zukommt, welche gegen das Gesetz der paaren Atomzahlen verstößt. Die Grundlagen dieses Gesetzes, d. h. im vorliegenden Falle: die Annahme der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, der Einwertigkeit des Wasserstoffs und der Absättigung aller vorhandenen Affinitäten, sind mehr oder weniger leicht erkennbar in der Kekulé'schen und in der Baeyer-Armstrongschen Benzolformel enthalten. Es ist daher etwas problematisch, zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln eine Substanz heranzuziehen, die, sofern sie überhaupt dargestellt werden kann, sich zweifellos in einem ganz anderen Zustand der Sättigung befinden muß, als die typischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Vom Standpunkte des Gesetzes der paaren Atomzahlen betrachtet, sind die Analoga des noch hypothetischen oben erwähnten Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_9$ nicht Benzol, Naphthalin, Anthracen usw., sondern Triphenylmethyl, $C_{19}H_{15}$, und etwa noch das Radikal des Diphenylstickstoffs²⁾, $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5$.

¹⁾ B. 44, 2785 [1911].²⁾ A. 381, 201 [1911].

Sitzung vom 23. Oktober 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, legt der Vorsitzende eine der Deutschen Chemischen Gesellschaft anlässlich der Avogadro-Feier zugegangene Medaille vor. Im Anschlusse hieran erstattet Hr. W. Nernst einen kurzen Bericht über diese Feier (vergl. auch B. 44, 2815 [1911]).

Von Hrn. P. Jannasch (Heidelberg) ist für die ihm gelegentlich seines 70. Geburtstages übermittelten Glückwünsche (vergl. B. 44, 2815 [1911]) ein Dankschreiben eingegangen; desgleichen von den Chemischen Fabriken vorm. Weiler ter Meer (Ürdingen), denen anlässlich ihres 50-jährigen Bestehens gleichfalls ein telegraphischer Glückwunsch seitens unserer Gesellschaft zugesandt worden war.

Der »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« (B. 44, 1191, 1199, 1404, 1981 [1911]) haben sich die folgenden Vereinigungen angeschlossen:

- »American Chemical Society«,
- »Niederlandsche Chemische Vereeniging«,
- »Schweizerische Chemische Gesellschaft«.

Die »American Chemical Society« hat folgende Herren in den »Conseil« delegiert: Prof. Th. W. Richards (Cambridge, Mass.), Prof. W. A. Noyes (Urbana, Ill.), Dr. A. L. Day (Washington, D. C.). — Die »Schweizerische Chemische Gesellschaft« delegierte in den Conseil die HHrn. Prof. Ph. A. Guye (Genf), Prof. A. Werner (Zürich) und den jeweiligen Präsidenten, z. Z. Prof. Fr. Fichter (Basel).

Der Vorsitzende weist alsdann auf die im Hörsaal aufgestellte Büste von J. F. Holtz hin, die unseren früheren Schatzmeister in jüngeren Jahren darstellt. Die Büste ist uns im Auftrage der Erben des Verstorbenen von Hrn. Albert March (Charlottenburg) gewidmet worden. Der Präsident spricht im Namen der Gesellschaft wärmsten Dank für die Gabe aus.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Felje, Aug., Callinstr. 46, Hannover (durch R. Behrend und H. Decker);

Fischer, Hermann O. L., Forstweg 14, Jena (durch E. Fischer und K. Freudenberg);

Dudley, H. W., Crefelderstr. 20 I, Berlin NW. (durch O. Diels und W. Traube).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 22. Lieferung. Leipzig und Hamburg 1911.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. 145. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim und E. Peters. Heidelberg 1911.
2060. Knolls Pharmaka. Ludwigshafen 1911.
2061. Weinland, R., Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse und den maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches. V. 3. Auflage. Tübingen 1911.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

390. C. N. Riiber: Die Addition von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-malonsäure, Cinnamyliden-essigsäure und Phenyl-butadien

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

Es ist von theoretischem Interesse zu wissen, wie ein Mol. Halogenwasserstoff sich an ein Molekül Cinnamyliden-malonsäure, Cinnamyliden-essigsäure und Phenyl-butadien wegen des in diesen Verbindungen enthaltenen konjugierten Systems C:C:C:C addiert; indessen bieten solche Untersuchungen Schwierigkeiten, weil die gebildeten Additionsprodukte sehr unbeständig sind und sich daher leicht den Reaktionen entziehen, die zur Konstitutionsbestimmung dienen sollen.

Es gelingt jedoch, bei den genannten Additionsprodukten der Cinnamyliden-malonsäure und Cinnamyliden-essigsäure durch die

Grignardsche Reaktion und nachfolgende Einwirkung von Wasser, Brom durch Wasserstoff zu ersetzen; die Konstitution der so erhaltenen Verbindung läßt sich dann durch oxydative Spaltung mit Kaliumpermanganat beweisen. In dem Additionsprodukt des Phenylbutadiens kann man durch Zinkmethyl das Brom durch Methyl austauschen und eine ähnliche oxydative Spaltung durchführen.

Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Cinnamyliden-malonsäure. Eine Verbindung der freien Säure mit Bromwasserstoff ließ sich nicht darstellen. Dagegen hat W. Hinrichsen¹⁾ gefunden, daß der Ester in ätherischer Lösung ein Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Ester aufnimmt, indem sich ein gelbes Öl bildet, welches den aufgenommenen Bromwasserstoff unter Regeneration von Cinnamyliden-malonester sehr leicht wieder abgibt.

Hinsichtlich der Konstitution dieses Additionsproduktes hat schon Hinrichsen eine Reihe von Versuchen angestellt (l. c., S. 201), durch welche er es wahrscheinlich gemacht hat, daß die Elemente des Bromwasserstoffs in 1.2-Stellung aufgenommen werden; einen vollgültigen Beweis zu erbringen, ist ihm aber nicht gelungen. Dieser scheiterte daran, daß das Additionsprodukt bei den vorgenommenen Reaktionen seinen Bromwasserstoff abgab, was zur Folge hatte, daß in Wirklichkeit der Cinnamyliden-malonester und nicht das Additionsprodukt mit den verschiedenen Mitteln reagierte.

Die Beweisführung gelingt jedoch durch die Grignardsche Reaktion, wenn man einen Kunstgriff benutzt. Das oben genannte Additionsprodukt reagiert nämlich nicht mit Magnesium; dagegen geht die Reaktion glatt vonstatten, wenn man mit einem Zusatz von Äther, welcher freien Bromwasserstoff enthält, arbeitet. Behandelt man die entstandene metallorganische Verbindung mit Wasser, so wird die MgBr-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt, so daß der ganze Prozeß auf eine Reduktion hinausläuft und so Dihydro-cinnamyliden-malonester gebildet wird. Dieser gibt nun bei der Oxydation Benzoesäure und Bernsteinsäure, wodurch bewiesen ist, daß die beiden Elemente des Bromwasserstoffs in 1.2-Stellung addiert sind.

Man konnte sich denken, daß es sich bei der oben genannten Einwirkung von Magnesium tatsächlich nur um eine einfache Rückwärtsreduktion handelt, welche durch den aus Magnesium und freien Bromwasserstoff entstandenen nascierenden Wasserstoff bewirkt wird; es sollte also direkt der Dihydro-cinnamyliden-malonester entstehen. Daß dieses jedoch nicht der Fall ist, beweist die Tatsache, daß das nach der Behandlung mit Magnesium vorhandene Produkt in Äther

¹⁾ A. 336, 200 [1904].

sehr schwer löslich ist, während Dihydro-cinnamyliden-malonester darin glatt löslich ist.

Die verschiedenen Operationen wurden zweckentsprechend in folgender Weise kombiniert: 3 g Cinnamyliden-malonsäure-dimethylester werden in 40 ccm absolutem Äther gelöst, die Lösung mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt und diese Operation nach 24 Stunden wiederholt. Hierauf werden portionsweise 6 g Magnesiumdrehspäne zugesetzt und dann noch 2 g Magnesiumfeilspäne hinzugefügt, worauf 6 Stunden lang geschüttelt wird. Während dieser Behandlung hat sich die metallorganische Verbindung als ein in Äther schwer lösliches Öl am Boden ausgeschieden; die oben stehende Ätherschicht wird abgegossen, durch reinen Äther ersetzt und unter gleichzeitiger Kühlung von außen Eisstücke bis zur beendigten Reaktion zugesetzt und dann das überschüssige Magnesium durch Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht. Die Reaktionsmasse besteht nun aus zwei Schichten, einer ätherischen und einer wäßrigen: die erste wird mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren des Rückstandes erhält man einen bedeutenden Anteil, welcher unter 0.16 mm bei 122–124° übergeht; die Analyse zeigt, daß diese Fraktion fast reiner Dihydro-cinnamyliden-malonester ist.

0.1866 g Subst.: 0.4665 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.70, H 6.50.

Gef. » 68.18, » 6.86.

Die oxydative Spaltung dieses Esters mittels Kaliumpermanganat wurde im wesentlichen in früher beschriebener Weise¹⁾ ausgeführt und ergab als Spaltungsprodukte Benzoesäure und Bernsteinsäure, woraus die Konstitution hervorgeht.

Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Cinnamyliden-essigsäure.

R. Fittig²⁾, welcher die Addition von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-essigsäure studiert hat, beschreibt nur eine Verbindung, welche 2 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Cinnamyliden-essigsäure enthält, nämlich eine bei 110° schmelzende Säure.

Es läßt sich jedoch auch eine Säure darstellen, welche nur 1 Mol. Bromwasserstoff enthält, wenn man in wäßriger Lösung bei niedriger Temperatur arbeitet; bleibt die Lösung 14 Tage im Eisschrank stehen, so erhält man eine harzige Masse, die, in Benzol gelöst und vorsichtig mit Ligroin versetzt, kleine Nadeln ergibt, welche bei 128° schmelzen.

0.0794 g Subst.: 0.0580 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₂Br. Ber. Br 31.34. Gef. Br 31.09.

Durch Einwirkung von Sodalösung wird unter Abgabe von Bromwasserstoff die ursprüngliche Säure regeneriert.

¹⁾ B. 37, 3123 [1904].

²⁾ A. 283, 337 [1894].

Da diese Verbindung sich weniger gut zur Feststellung der Konstitution eignet, habe ich auch hier den Beweis für das entsprechende Additionsprodukt von Bromwasserstoff an den Methyl-ester durchgeführt. Dieser wurde in der Weise erhalten, daß 2 g Ester und 12 g Bromwasserstoff in 36 g Äther gelöst wurden. Nach 5-tägigem Stehen bei 20° hat der Ester pro Mol. 1 Mol. Bromwasserstoff gebunden. Die erhaltene Lösung wurde nun in derselben Weise behandelt, wie oben für die entsprechende Verbindung der Cinnamyliden-malonsäure beschrieben ist, und die oxydative Spaltung ergab auch hier Benzoesäure und Bernsteinsäure, woraus hervorgeht, daß auch der Cinnamyliden-essigester die Elemente des Bromwasserstoffs in 1.2-Stellung aufnimmt.

Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff pro Mol. Phenyl-
butadien.

Das Additionsprodukt wurde in der Weise erhalten, daß 10 g Phenylbutadien in 75 g einer 25-prozentigen Lösung von Bromwasserstoff in absolutem Äther gelöst wurden. Nach 12-stündigem Stehen wurde die Mischung in einer flachen Schale über Natronkalk und Schwefelsäure gestellt und so das gesuchte Additionsprodukt als ein dünnflüssiges, nach Apfelsinen riechendes Öl erhalten, welches eine nicht unbedeutliche Menge von Krystallen enthält, die bei 146° schmelzen und nach der Analyse der Formel $C_{10}H_9Br$, 2 HBr entsprechen.

0.1823 g Sbst.: 0.2155 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 0.2858 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_3$. Ber. C 32.36, H 2.99, Br 64.65.

Gef. » 32.24, » 2.98, » 64.56.

Das genannte ölarartige Additionsprodukt läßt sich auch bei 0.2 mm Druck nicht unzersetzt destillieren, spaltet sich vielmehr vollständig in Phenylbutadien und Bromwasserstoff, und ist überhaupt so unbeständig, daß es sich für die Konstitutionsbestimmung nicht eignet.

Dagegen läßt sich mittels Zinkmethyl eine beständige Verbindung, welche Methyl anstatt Brom enthält, in der Weise darstellen, daß man 10 g Öl in 50 ccm absolutem Äther löst, 10 g Zinkmethyl, verdünnt mit 25 ccm Äther, zusetzt und dann 15 Minuten lang bei 100° im Rohr erhitzt. Der hieraus als ein dünnflüssiges Öl isolierte Kohlenwasserstoff destillierte bei 84–86° unter 13 mm Druck.

0.1879 g Sbst.: 0.6225 g CO_2 , 0.1618 g H_2O .

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.34, H 9.66.

Gef. » 90.35, » 9.64.

Zur Lösung dieses Kohlenwasserstoffes in reinem Aceton wurden bei 15–20° 18 g gepulvertes Kaliumpermanganat unter Schütteln zugesetzt und das Gemisch nach eintägigem Stehen filtriert.

Aus dem abfiltrierten, tiefbraunen Pulver läßt sich mit Leichtigkeit benzoesaures Kalium ausziehen, und aus der acetonhaltigen Flüssigkeit durch einfaches Verdunsten isobuttersaures Kalium als ein Krystallbrei erhalten. Das letztgenannte Salz wurde in das Calciumsalz übergeführt, bei 150° getrocknet und mit Schwefelsäure abgeraucht.

0.2155 g Sbst.: 0.0984 g CaSO_4 .

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{aq}^1$. Ber. Ca 13.18. Gef. Ca 13.44.

Daß hier Isobuttersäure, nicht aber Buttersäure vorliegt, geht daraus hervor, daß die bei Siedehitze gesättigte Lösung des Kaliumsalzes beim Abkühlen ein festes Salz ausscheidet, und daß die Säure mit Kaliumpermanganat reichliche Mengen Oxybuttersäure ergibt.

Die genannten Spaltungsprodukte beweisen, daß dem Kohlenwasserstoff die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3$ zukommt und daß also das entsprechende Additionsprodukt die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ besitzt; die Elemente des Bromwasserstoffs haben sich also in diesem Falle in 3.4-Stellung angelagert.

391. W. Ipatiew: Polymerisation der Äthylen-Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1911.)

Gelegentlich der Untersuchung des Einflusses des Druckes²⁾ auf den Gang der katalytischen Zersetzung der Alkohole war durch mich zuerst gezeigt worden, daß das Äthylen, in meinen Apparat für hohe Drucke gepumpt und einem Erhitzen bis 400° unterworfen, einer Polymerisation unterliegt und sich in eine Flüssigkeit verwandelt, die aus einem Gemische von Kohlenwasserstoffen besteht und in breiten Grenzen übergeht. Wegen Mangels an Material war damals der Charakter der Kohlenwasserstoffe nicht bestimmt worden, die sich in dieser Flüssigkeit befinden. Zur Ausfüllung dieser Lücke wurde jetzt die Polymerisation des Äthylens in großem Maßstabe vorgenommen, beiläufig die niedrigste Temperatur, bei der eine bemerkbare Kondensation des Äthylens vor sich geht, bestimmt, und außerdem die katalytische Einwirkung der Tonerde auf den Gang der Reaktion untersucht. Außer dem Äthylen wurde die Polymerisation des Isobutylens studiert.

Die Polymerisation des Äthylens.

Zur Polymerisation des Äthylens wurden in dem Apparat für hohe Drucke in einem Eisenrohr gegen 30 l Äthylen komprimiert;

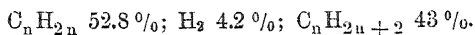
¹⁾ Vergl. A. 138, 361 [1866].

²⁾ Z. 38, 63 [1906]; C. 1906, II, 86.

der Anfangsdruck im Apparat war gegen 70 Atm. Die Erwärmung wurde durch den elektrischen Ofen bewirkt.

Die angestellten Versuche zeigen, daß eine bemerkbare Polymerisation des Äthylens bei etwa 325° vor sich geht, bei 350° gut und bei 380—400° sehr schnell verläuft, so daß die maximale Schnelligkeit der Druckverminderung bis 5 Atm. pro Minute erreicht. Die Tabellen und Kurven, die den Gang der Polymerisationsreaktion des Äthylens zeigen, werden hier nicht angeführt, weil sie schon früher beschrieben worden sind und nichts Neues zur Beurteilung dieser Reaktion beitragen.

Die Erwärmung des Apparates wurde unterbrochen, wenn die Druckverminderung aufhörte; gewöhnlich betrug der Enddruck nach dem Erkalten gegen 25—30 Atm. Nach den Angaben der Analyse bestand das hinterbliebene Gas im Mittel aus:



Bei jedem Versuche wurden gegen 40—50 g flüssige Kondensationsprodukte erhalten, im ganzen wurden gegen 1400 g Flüssigkeit von bräunlicher Farbe mit grünlichem Scheine gesammelt. Feste Produkte blieben im Rohre nur in geringen Mengen. Bei der ersten Destillation wurden aus 1000 g der erhaltenen Flüssigkeit folgende Fraktionen erzielt:

I. 24—100° . . .	212 g	IV. 200—250° . . .	173 g
II. 100—150° . . .	160 g	V. 250—280° . . .	102 g
III. 150—200° . . .	178 g	VI. über 280° . . .	210 g

Alle Fraktionen addierten unter Zischen Brom, entfärbten Kaliumpermanganat, lösten sich teilweise in starker Schwefelsäure, oxydierten sich beim Stehen an der Luft und nahmen eine gelbliche Färbung an.

Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung von den anderen Kohlenwasserstoffen wurden für die I. Fraktion Brom und Schwefelsäure angewandt, für die übrigen Fraktionen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 und rauchende Schwefelsäure.

Die erste Fraktion wurde vor der Ausscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei eine ganze Reihe von Fraktionen abgesondert wurde:

- 1) 22—30°; 2) 30—40°; 3) 50—60°; 4) 60—70°;
- 5) 70—80°; 6) 80—90°; 7) 90—108°.

Die Analysen dieser Fraktionen zeigen, daß sie außer ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedeutende Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten:

V. Fraktion:	C 83.94,	H 15.26,	d ₂₀ 0.6857,	n _D 1.39196.
VI. » :	» 84.77,	» 15.28,	» 0.6950,	» 1.39491.
VII. » :	» 84.67,	» 15.21,	» 0.7017,	» 1.40353.

Für Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} ist erforderlich:
C 85.71, H 14.29.

Durchschnittlich sind im Bestand der Fraktionen, die zwischen 60—100° sieden, gegen 50% gesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Zur Absonderung der Äthylen-Kohlenwasserstoffe wurden die ersten vier Fraktionen unter starker Kühlung, mit Brom bis zum Erscheinen einer gelben Färbung, die beim Schütteln nicht verschwand, bearbeitet. Der Kohlenwasserstoff aus den ersten zwei Fraktionen, die nicht in Reaktion mit Brom getreten waren, erwies sich nach der Analyse und nach seinen Eigenschaften als Isopentan. Er siedete zwischen 40—57°, entfärbte Kaliumpermanganat nicht und besaß $d_{20} = 0.6503$, $n_D = 1.36794$.

0.1526 g Sbst.: 0.4660 g CO_2 , 0.2256 g H_2O .

C_5H_{12} . Ber. C 83.33, H 16.64.

Gef. » 82.89, » 16.43.

Der Kohlenwasserstoff aus der dritten und vierten Fraktion, der mit Brom nicht in Reaktion getreten war, erwies sich nach Analyse und nach seinen Eigenschaften als Hexan. Er siedete bei 60—66°, besaß $d_{20} = 0.6646$, reagierte nicht mit Kaliumpermanganat und Nitriergemisch.

0.1570 g Sbst.: 0.4798 g CO_2 , 0.2266 g H_2O .

C_6H_{14} . Ber. C 83.72, H 16.28.

Gef. » 83.50, » 16.03.

Was die Äthylen-Kohlenwasserstoffe anbelangt, die sich mit Brom nicht verbunden hatten, so enthielten sie Amylene und Hexylene, deren Struktur wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte.

Bei der Bearbeitung der ersten Fraktion vom Sdp. 24—100° mit Schwefelsäure (1.84) blieben von den 200 angewandten ccm 120 ccm ungelöster Kohlenwasserstoffe übrig. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen ging das Produkt hauptsächlich zwischen 24—130° über, reagierte nicht mit Nitriergemisch und entfärbte nicht Kaliumpermanganat. Das Ausbleiben der Reaktion der übrig gebliebenen Kohlenwasserstoffe mit Nitriergemisch beweist, daß in den Polymerisationsprodukten des Äthylens Benzol-Kohlenwasserstoffe fehlen, die sehr leicht durch diese Reaktion entdeckt werden können, selbst wenn sie in minimalen Mengen zugegen sind.

Fraktion 24—130°: $d_{20} = 0.6481$, $n_D = 1.35652$.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0.1356 g Sbst.: 0.4188 g CO_2 , 0.1910 g H_2O .

Gef. C 84.23, H 15.65.

Die Analyse zeigt zweifellos, daß in dieser Fraktion sich eine gewisse Menge von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen befindet.

Um das Vorhandensein dieser Polymethylen-Kohlenwasserstoffe besser nachzuweisen, habe ich die nach der Bearbeitung der ersten Fraktion mit Schwefelsäure (1.84) erhaltenen Kohlenwasserstoffe einem vielfachen Fraktionieren unterworfen, wobei Fraktionen abgeschieden wurden, die zwischen beständigen Grenzen übergingen:

I. 70—80°; II. 105—128°.

I. Fraktion: 0.1749 g Sbst.: 0.5328 g CO₂, 0.2544 g H₂O.

Gef. C 83.08, H 16.16.

II. Fraktion: 0.1862 g Sbst.: 0.5784 g CO₂, 0.2608 g H₂O.

Gef. C 84.71, H 15.56.

Der Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 70—80° und $d_{20} = 0.6733$ stellt Hexan mit einer Beimengung von Heptan dar.

Was den Kohlenwasserstoff mit dem Sdp. 105—128°, $d_{20} = 0.7339$ betrifft, so enthält er merkliche Mengen von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen, weil der Gehalt an Kohlenstoff und die Dichte merklich höher sind als beim Octan: Sdp. 125°, $d_{20} = 0.700$.

Aus der zweiten und den folgenden Fraktionen blieben nach Bearbeitung mit Schwefelsäure (1.84) je nach der Temperaturerhöhung immer größere Mengen in Säure unlöslicher Kohlenwasserstoffe übrig. Bei Bearbeitung letzterer mit rauchender Schwefelsäure erfolgt beinahe gar keine Auflösung mehr. Die in Säure unlöslichen Kohlenwasserstoffe reagieren nicht mit Nitriergemisch und Kaliumpermanganat. Durch vielfache fraktionierte Destillation wurde eine Reihe Fraktionen, die in ziemlich beständigen Grenzen übergingen, abgesondert.

Fraktion 131—138°: $d_{20} = 0.7389$, $n_D = 1.40973$.

0.1890 g Sbst.: 0.5888 g CO₂, 0.2582 g H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.96, » 15.17.

Diese Fraktion enthält bedeutende Mengen Nona-naphthen¹⁾, Sdp. 135—136°, $d_{20} = 0.7652$. Außer diesem sind in dieser Fraktion Octan, Sdp. 125° ($d_{20} = 0.700$) und Nonan, Sdp. 150° ($d_{20} = 0.718$), enthalten.

Fraktion 148—154°: $d_{20} = 0.7505$, $n_D = 1.41695$.

0.1783 g Sbst.: 0.5566 g CO₂, 0.2410 g H₂O.

C₉H₂₀. Ber. C 84.38, H 15.62.

Gef. » 85.14, » 15.01.

¹⁾ Alle Daten über Naphthene sind aus G. Höfers Werk: »Das Naphtha und seine Derivate« und von Markownikow und Oglobin entnommen.

Diese Fraktion, die nach dem Siedepunkt das Nonan vorstellen müßte, entspricht ihm durchaus nicht, weder nach der Analyse, noch nach dem spezifischen Gewicht: sie besteht hauptsächlich aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen.

Fraktion 159—164°: $d_{20} = 0.7598$, $n_D = 1.42188$.

0.1841 g Sbst.: 0.5740 g CO_2 , 0.2440 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.03, » 14.73.

In dieser Fraktion befinden sich bedeutende Mengen Dekanaphthene: α -Dekanaphthen Sdp. 160—162° und β -Dekanaphthen Sdp. 168—170° und $d_{20} = 0.7929$.

Fraktion 181—187°: $d_{20} = 0.7945$, $n_D = 1.430962$.

0.1826 g Sbst.: 0.5750 g CO_2 , 0.2334 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.88, » 14.25.

In dieser Fraktion befindet sich Hendekanaphthen vom Sdp. 179—181°, $d_{20} = 0.8119$.

Fraktion 194—202°: $d_{20} = 0.7972$, $n_D = 1.43449$.

0.1683 g Sbst.: 0.5270 g CO_2 , 0.2256 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.23, » 14.89.

Fraktion 200—210°: $d_{20} = 0.7934$, $n_D = 1.43923$.

0.1675 g Sbst.: 0.5254 g CO_2 , 0.2170 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.55, » 14.39.

Die letzten beiden Fraktionen enthalten schon in bedeutenden Mengen Dodekanaphthen vom Sdp. 197°, $d_{20} = 0.8005$.

Fraktion 225—241°: $d_{20} = 0.8192$, $n_D = 1.44758$.

0.1813 g Sbst.: 0.5730 g CO_2 , 0.2258 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.19, » 13.94.

Diese Fraktion enthält Tetradekanaphthen vom Sdp. 240—241°, $d_{20} = 0.839$.

Fraktion 240—250°: $d_{20} = 0.8198$, $n_D = 1.45029$.

0.1776 g Sbst.: 0.5604 g CO_2 , 0.2242 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.05, » 14.00.

Diese Fraktion enthält bedeutende Mengen Pentadekanaphthen vom Sdp. 246—248°, $d_{20} = 0.8265$.

Fraktion 250—256°: $d_{20} = 0.8216$, $n_D = 1.45369$.

0.1676 g Sbst.: 0.5278 g CO_2 , 0.2126 g H_2O .

Gef. C 86.00, H 14.09.

Fraktion 270—290°: $d_{20} = 0.8375$, $n_D = 1.46049$.

0.1888 g Subst.: 0.5954 g CO_2 , 0.2370 g H_2O .

Gef. C 86.01, H 13.94.

Fraktion 270—285°: $d_{20} = 0.8364$, $n_D = 1.45089$.

0.1766 g Subst.: 0.5574 g CO_2 , 0.2210 g H_2O .

Gef. C 86.13, H 13.90.

Die letzten Fraktionen enthalten bedeutende Mengen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe, aber da sich in ihnen eine Steigerung des Kohlenstoff- und eine Verminderung des Wasserstoffgehalts bemerkbar macht, so muß man zugeben, daß in ihnen irgendwelche Kohlenwasserstoffe vorliegen, die an Wasserstoff ärmer sind als die Polymethylen-Kohlenwasserstoffe.

Die Kondensationsprodukte, die über 280° unter gewöhnlichem Druck (VI. Fraktion) sieden, deren Menge 21 % betrug, wurden unter vermindertem Druck (40 mm) destilliert, wobei die Fraktion 212—240° in Form eines dicken Öles von gelblicher Farbe abgesondert wurde. Starke Schwefelsäure löst aus ihr gegen 20 % Kohlenwasserstoffe. Die unlöslichen Kohlenwasserstoffe sieden unter vermindertem Druck ebenso hoch und ihre Analyse ergab Folgendes:

0.1912 g Subst.: 0.6050 g CO_2 , 0.2350 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.29, » 13.66.

$d_{20} = 0.8498$, $n_D = 1.45609$.

Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Tonerde.

Die beschriebenen Versuche der Polymerisation des Äthylens waren in einem eisernen Rohr ausgeführt worden. Um die Einwirkung der Katalysatoren zu konstatieren und aufzuklären, habe ich einen Versuch der Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Tonerde vorgenommen. Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie oben beschrieben, nur waren in das Eisenrohr des Apparates 2—3 g Tonerde gebracht worden. Die Erwärmungstemperatur betrug 375°. Im ganzen wurden 190 g flüssige Kondensationsprodukte erhalten. Die Destillation ergab:

I. 95—100° . . . 20 g	III. 180—280° . . . 55 g
II. 100—180° . . . 30 g	IV. über 280° . . . 85 g

Beim Vergleich mit den Polymerisationsprodukten ohne Tonerde achte man darauf, daß man hier die doppelte Menge höher als 280° siedender Produkte erhält, trotzdem die Reaktionstemperatur sogar etwas niedriger war.

Die Analyse der zweiten Fraktion 100—180°, ohne vorherige Bearbeitung mit Schwefelsäure, gab folgende Resultate:

0.1344 g Subst.: 0.4220 g CO₂, 0.1760 g H₂O.

C_nH_{2n}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.63, » 14.54.

d₂₀ = 0.7454, n_D = 1.40682.

Nach der Reaktion mit Schwefelsäure zu urteilen, enthält diese Fraktion gegen 50 % Kohlenwasserstoffe mit Äthylenbindung; die organische Analyse weist darauf hin, daß, wenn auch Grenz-Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, sie doch in kleinerer Menge als in den Polymerisationsprodukten des Äthylens ohne Tonerde zugegen sind.

Die dritte Fraktion 180—280° gibt nach Bearbeitung mit Schwefelsäure (1.84) an ungelösten Kohlenwasserstoffen etwa 60 %. Aus der zweiten und dritten Fraktion wurden nach Bearbeitung mit Schwefelsäure (1.84) die Fraktionen 128—138° und 225—240° abgesondert, welche analysiert wurden.

Fraktion 128—138°: d₂₀ = 0.7529, n_D = 1.41013.

0.1537 g Subst.: 0.4784 g CO₂, 0.2106 g H₂O.

C₉H₁₈. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.88, » 15.22.

Fraktion 225—240°: d₂₀ = 0.8089, n_D = 1.43771.

0.1764 g Subst.: 0.5550 g CO₂, 0.2260 g H₂O.

C₁₄H₂₈. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.75, » 14.29.

Die erste Fraktion enthält Nonan, die zweite Tetradekaphthen.

Im allgemeinen folgt, daß, obgleich die Tonerde einen gewissen Einfluß auf den Polymerisationsgang ausübt, die betreffenden Fraktionen dieselben Polymethylen-Kohlenwasserstoffe enthalten, die in den Polymerisationsprodukten des Äthylens ohne Tonerde vorhanden sind.

Polymerisation des Isobutylens.

Das Isobutylen wurde nach der von mir vorgeschlagenen Methode durch katalytische Zersetzung des Isobutylalkohols in Gegenwart von Tonerde erhalten. Die Polymerisationsbedingungen sind dieselben wie beim Äthylen. Die Kondensationsreaktion geht bei 380—390° vor sich, und ihr Gang ist völlig gleich demjenigen der Polymerisation des Äthylens.

Die nach der Kondensation des Isobutylens übrig gebliebenen Gase bestanden aus:

C_nH_{2n} 69.6, H₂ 10.8, C_nH_{2n+n} 20.1.

Die in einer Menge von 500 g erhaltenen Kondensationsprodukte des Isobutylens stellten eine durchsichtige Flüssigkeit von gelblicher Farbe dar und gaben bei der Destillation folgende Fraktionen:

I. 23—100° . . . 70 g	V. 215—260° . . . 82 g
II. 100—150° . . . 105 g	VI. 260—280° . . . 55 g
III. 150—190° . . . 55 g	VII. über 280° . . . 60 g
IV. 190—215° . . . 58 g	

Der Charakter der Kondensationsprodukte des Isobutylens ist im allgemeinen derselbe wie beim Äthylen, nur sind in den ersten zwei Fraktionen etwas mehr Kohlenwasserstoffe mit Äthylenbindung vorhanden, was sich dadurch erklärt, daß das Isobutylene fähig ist, leicht in seine Polymeren, Diisobutylene und Triisobutylene, überzugehen. Dadurch erklärt sich wohl auch der Umstand, daß nach Bearbeitung der Polymerisationsprodukte des Isobutylens mit Schwefelsäure (1.84) unlösliche Kohlenwasserstoffe übrig bleiben, die mit Nitriergemisch und Kaliumpermanganat reagieren. Um Kohlenwasserstoffe, die gegen die genannten Reagenzien unempfindlich sind, zu erhalten, muß man sie einer Bearbeitung mit rauchender Schwefelsäure unterwerfen; das gilt besonders für die ersten Fraktionen.

Aus den Kondensationsprodukten des Isobutylens wurden folgende Fraktionen abgesondert und analysiert:

Fraktion 95—130°: $d_{20} = 0.7134$, $n_D = 1.38563$.

0.1322 g Sbst.: 0.4092 g CO_2 , 0.1828 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.42, » 15.37.

Fraktion 105—120°: $d_{20} = 0.7236$, $n_D = 1.39619$.

0.1405 g Sbst.: 0.4358 g CO_2 , 0.1914 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.59, » 15.14.

Fraktion 190—210°: $d_{20} = 0.7982$, $n_D = 1.40014$.

0.1545 g Sbst.: 0.4843 g CO_2 , 0.2002 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.49, » 14.39.

Fraktion 215—235°: $d_{20} = 0.8083$, $n_D = 1.40602$.

0.1825 g Sbst.: 0.5734 g CO_2 , 0.2352 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.68, » 14.35.

Fraktion 250—265°: $d_{20} = 0.8234$, $n_D = 1.41313$.

0.1758 g Sbst.: 0.5532 g CO_2 , 0.2252 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.82, » 14.23.

Fraktion 265—285°: $d_{20} = 0.8271$, $n_D = 1.41273$.

0.1695 g Sbst.: 0.5332 g CO_2 , 0.2176 g H_2O .

C_nH_{2n} . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.79, » 14.26.

Wie aus den Resultaten der Analysen zu ersehen ist, erscheinen als Polymerisationsprodukte des Isobutylens auch Polymethylen-Kohlenwasserstoffe, nur für die höheren Fraktionen ist keine Steigerung des Kohlenstoff- und ein Sinken des Wasserstoffgehaltes bemerkbar, was einen Unterschied von den höheren Fraktionen der Polymerisationsprodukte des Äthylens darstellt.

Die Untersuchung der Polymerisationsprodukte des Äthylens wie auch des Isobutylens führt zum Schluß, daß diese einige Reihen Kohlenwasserstoffe geben, unter denen zweifellos Grenz-, Äthylen- und Polymethylen-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden sind. In den niedrigeren, unter 100° siedenden Fraktionen befinden sich hauptsächlich die Grenz-Kohlenwasserstoffe zusammen mit Äthylen-Kohlenwasserstoffen. In den höheren Fraktionen sind die Polymethylen-Kohlenwasserstoffe vorherrschend, deren Menge um so größer ist, je höher die Fraktion siedet; letzteres gilt nur bis zu einer gewissen Grenze, denn in den über 250° siedenden Fraktionen muß man die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, die im Vergleich mit den Polymethylen-Kohlenwasserstoffen an Wasserstoff viel ärmer sind, annehmen.

Sehr interessant erscheint die Aufklärung der Frage über den Gang der Polymerisationsreaktion des Äthylens unter dem Einflusse der Wärme und der hohen Drucke. Es muß bemerkt werden, daß die Untersuchung dieser Reaktion viel Schwierigkeiten verursacht, da in Abwesenheit des Druckes uns die Polymerisation nicht gelingt, wie die speziell zu diesem Zwecke angestellten Experimente zeigten; bei langsamem Durchleiten des Äthylens durch ein Eisenrohr bei 600° verändert sich das Äthylen beinahe gar nicht; die Temperatur aber darf man nicht erhöhen, weil schon von 650° an die Polymethylen- wie auch die Grenz-Kohlenwasserstoffe sich zu zersetzen anfangen, wie das aus meinen Experimenten in der folgenden Arbeit zu ersehen ist.

Da aber die Polymethylen-Kohlenwasserstoffe das Hauptprodukt der Polymerisation des Äthylens bilden, so wäre es am wahrscheinlichsten anzunehmen, daß das Äthylen sich zu Hexamethylen und seinen Derivaten kondensiert, ähnlich wie Acetylen sich beim Erwärmen zu Benzol polymerisiert.

Wenn wir uns nun an den Umstand erinnern, daß Olefine in den Polymerisationsprodukten des Äthylens anwesend sind, so können wir annehmen, daß diese sich auch durch Polymerisation des Äthylens selbst oder aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen durch Spaltung des Ringes bilden konnten. Als Beweis für die letzte Annahme können die Versuche mit der Zersetzung des Hexamethylens, die im

der folgenden Abhandlung »Zersetzung des Hexamethylens« angeführt sind, dienen.

Was die Bildung der nur ein kleines Molekulargewicht besitzenden Grenz-Kohlenwasserstoffe bei der Polymerisation des Äthylens anbetrifft, so ist diese entweder durch Hydrogenisation der geschlossenen Kohlenwasserstoffe unter Spaltung des Ringes oder durch Abreißen der Seitenketten vom Polymethylenkern zu erklären.

Die Identität der Polymerisationsprodukte, die durch mich bei der Polymerisation des Äthylens und Isobutylens und durch Engler¹⁾ bei derjenigen des Amylens und Hexylens erhalten worden sind, kann dahin gedeutet werden, daß ein Teil der höheren Olefine in Äthylen zerfällt, welches der Polymerisation ebenfalls unterworfen ist, und daß der andere Teil der Olefine sich selbst zu substituierten Hexamethylenen polymerisiert, gleich wie substituierte Acetylen-Kohlenwasserstoffe bei der Polymerisation substituierte Benzole geben.

Die Gewinnung von Polymethylen- und Grenz-Kohlenwasserstoffen bei der Polymerisation des einfachsten Olefins, des Äthylens, ist noch in der Hinsicht interessant, daß sie die Möglichkeit gibt, einige Fragen in Betreff der organischen Entstehungshypothese des Naphthas aufzuklären.

392. W. Ipatiew und N. Dowgelewitsch:

Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXII. Zersetzung des Hexans und Hexamethylens; Isomerisation des Hexamethylens.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1911.)

Die Bildung von Polymethylen- und anderen Kohlenwasserstoffen aus Äthylen bei dessen Polymerisation bewog uns, den Einfluß der hohen Temperaturen und Drucke, wie auch der Katalysatoren auf die Zersetzung des Hexans und Hexamethylens zu untersuchen.

Zur Zersetzung des Hexans²⁾ (Sdp. 66–68°) und des Hexamethylens (80–80.5°) unter gewöhnlichem Druck wurden diese Kohlen-

¹⁾ B. 42, 4620 [1909].

²⁾ Hexan wurde durch Fraktionieren aus dem käuflichen Hexan von Kahlbaum erhalten, Hexamethylen in großen Mengen im Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke in Gegenwart von Nickeloxyd; es enthielt keine Spur Benzol.

wasserstoffe durch ein erwärmtes Eisenrohr, in welches manchmal ein Katalysator eingeführt wurde, geleitet. Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tabelle gesammelt.

Substanz	Menge der Subst. g	Kataly- sator	T°	Zeit in Std.	Menge der Gase in l	Analyse der Gase			Flüssige Produkte
						C _n H _{2n} %	H %	C _n H _{2n+2} %	
Hexan	90	—	710°	2	17	50	8.4	41.6	67 g—37—72°
Hexan	100	Al ₂ O ₃	660°	2.5	34	47.6	8.4	44.0	46 g—36—74°
Hexamethylen	65	Al ₂ O ₃	740°	1	13	46.8	—	—	39 g—42—87°
Hexamethylen	65	—	750°	1	12	44.5	14.0	42.0	35 g—38—84°
Hexamethylen	65	Zink- staub	730°	—	—	—	—	—	—
Hexamethylen	65	Cu reduziert	730°	—	—	—	—	—	—

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, geht die Zersetzung des Hexans und Hexamethylens bei recht hohen Temperaturen 650—700° vonstatten; das Hexan zersetzt sich leichter als Hexamethylen, Ton-erde trägt zu seiner Zersetzung beträchtlich bei. Die durch Zer-setzung des Hexans und Hexamethylens erhaltenen Gase wurden in Brom geleitet. Auf Grund der Analyse der erhaltenen Bromüre kann man den Schluß ziehen, daß darin außer Grenz-Kohlenwasserstoffen noch Äthylen, Propylen und wahrscheinlich Isobutylen enthalten sind.

Was die nach der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erhaltenen flüssigen Produkte anbetrifft, so enthalten sie, ausser unzersetztem Ausgangsmaterial, noch sehr unbedeutende Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die leicht durch Schwefelsäure (1.84) entfernt werden können; die unlöslich gebliebenen Kohlenwasserstoffe reagieren nicht mit Nitriergemisch und Kaliumpermanganat.

Zersetzung des Hexamethylens unter hohem Druck.

Die im Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke ausgeführte Zer-setzung des Hexans und Hexamethylens geht völlig anders vonstatten. Erstens findet sie bei viel niedriger Temperatur, etwa 500°, statt und manchmal mit einer so großen Schnelligkeit, daß der Versuch mit einer Explosion endigt. So z. B. fing das Hexan, im Apparat bis 510° erwärmt, an, sich so schnell zu zersetzen (schnelle Steigerung des Drucks), daß trotz Unterbrechung des Erwärmens Explosion erfolgte, wobei das Mannesmannsche Eisenrohr beinahe der ganzen Länge nach auseinander geborsten war. Alle übrigen Versuche wurden mit Hexamethylen ausgeführt, welches sich bei hohen Drucken viel stabiler als Hexan erwies.

Die Zersetzung des Hexamethylens wurde in Gegenwart von Tonerde unter folgenden Bedingungen vorgenommen: in jedes Rohr wurden 40 g Kohlenwasserstoff und 3 g Tonerde gebracht, die Erwärmung wurde bis auf 500—510° gesteigert, wobei der Druck im Apparat 110—120 Atm. erreichte; die ganze Erwärmung dauerte etwa 4 Stunden. Nach dem Erkalten war der Druck im Apparat gegen 15 Atm., und die Menge der entstandenen Gase betrug 3.5—4 l. Die Zeit des Erwärmens zu verlängern, wäre nicht rationell gewesen, da sich dann mehr Gase gebildet hätten, während es hier erwünscht schien, mehr flüssige Zersetzungsprodukte zu erhalten.

Eine Zersetzung des Hexamethylens ohne Tonerde findet bei derselben Temperatur nicht statt, und darum erscheint hier die Tonerde als Katalysator. Im ganzen waren 700 g Hexamethylen zersetzt und 400 g flüssige Zersetzungsprodukte erhalten worden.

Im Mittel bestanden die Gase aus: C_nH_{2n} 3.8 %; H_2 22.4 %; CH_4 73.5 %.

Die flüssigen Produkte wurden fraktioniert und in 10 Fraktionen geteilt:

I. 45—65°; II. 65—75°; III. 75—85°; IV. 85—100°; V. 100—130°; VI. 130—150°; VII. 150—200°; VIII. 215—250°; IX. 250—295°; X. 295—310°.

Alle Fraktionen entfärbten Kaliumpermanganat und reagierten mit Nitriergemisch; die zweite Reaktion war um so energischer, je höher die Fraktion siedete, so daß die VIII., IX. und X. Fraktion mit Nitriergemisch momentan Stickstoffoxyde gaben.

Zur Entfernung der Äthylen-Kohlenwasserstoffe wurden alle Fraktionen mit Schwefelsäure (1.84) bearbeitet, wobei sich herausstellte, daß ihr Gehalt für die verschiedenen Fraktionen 5—10 % betrug.

Nach Entfernung der Äthylen-Kohlenwasserstoffe wurden alle Fraktionen von neuem destilliert, wobei wieder 9 Fraktionen mit beinahe demselben Siedepunkt wie vor der Bearbeitung mit Schwefelsäure erhalten wurden. Alle Fraktionen wurden analysiert, die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

I. Fraktion:	0.1183 g	Sbst.:	0.3696 g	CO_2 ,	0.1540 g	H_2O ,
II.	»	0.1744 »	»	0.5448 »	»	0.2266 »
III.	»	0.1730 »	»	0.5428 »	»	0.2256 »
IV.	»	0.1400 »	»	0.4428 »	»	0.1686 »
V.	»	0.3227 »	»	1.0332 »	»	0.3766 »
VI.	»	0.1881 »	»	0.5962 »	»	0.2208 »
VII.	»	0.1981 »	»	0.6350 »	»	0.2250 »
VIII.	»	0.1958 »	»	0.6388 »	»	0.1956 »
IX.	»	0.2176 »	»	0.7240 »	»	0.1992 »

Fraktion	Sdp.	Organische Analyse		Spez. Gew. d_0^{20}	Brechungs- index
		C %	H %		
I.	45—65°	85.21	14.47	0.7471	1.40752
II.	65—77°	85.19	14.44	0.7535	1.40882
III.	75—80°	85.56	14.48	0.7643	1.41383
IV.	79—82°	86.28	13.38	0.7738	1.41655
V.	92—105°	87.32	12.96	0.7870	1.43096
VI.	125—150°	86.44	13.02	0.8255	1.44010
VII.	150—170°	87.41	12.62	0.8602	1.4480
VIII.	210—250°	88.92	11.08	0.9017	1.49182
IX.	250—280°	90.74	10.17	0.9363	1.52272

Keine der Fraktionen entfärbte Kaliumpermanganat; mit Nitriergemisch reagierten die ersten fünf Fraktionen nicht; von der VI. Fraktion (Sdp. 125—150°) an rief das Nitriergemisch schon eine Reaktion hervor, was auf Anwesenheit von Benzol-Kohlenwasserstoffen hinweist.

In Anbetracht der Analysen der ersten 3 Fraktionen müssen wir zum Schlusse kommen, daß in ihnen keine Grenzkohlenwasserstoffe enthalten sein können, weil deren Gegenwart den Wasserstoffgehalt vergrößern würde, letzterer entspricht aber vollkommen der Formel von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen; auf Grund der Reaktionen kann hier kein Benzol vorhanden sein.

Aus allen diesen Daten folgt, daß in diesen Fraktionen im Hinblick auf ihren niedrigen Siedepunkt sich eine bedeutende Menge des Isomeren des Hexamethylens — Methyl-pentamethylen — befinden muß; wie weiter zu ersehen ist, hat sich diese Annahme völlig bestätigt.

Was die Fraktionen, von der V. an, anbetrifft, so ist die Gegenwart von Benzol-Kohlenwasserstoffen in ihnen durch die Daten der Analyse (der Kohlenstoffgehalt fängt an zu steigen, der Wasserstoffgehalt zu sinken), wie auch dadurch bestätigt, daß beim Einwirken des Nitriergemisches erhalten worden sind: aus der VI. Fraktion eine Nitroverbindung mit dem Schmp. 160—163°, aus der VII. Fraktion — eine Nitroverbindung mit dem Schmp. 148—150°.

In den höheren Fraktionen muß man außer Grenzkohlenwasserstoffen auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe annehmen, weil sie hohe Siedepunkte besitzen und große Quantitäten Kohlenstoff enthalten. So entspricht z. B. die letzte (IX.) Fraktion ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte nach dem Xylol, aber dem Siedepunkte nach nähert sie sich den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen.

Isomerisation des Hexamethylens zu Methyl-pentamethylen.

Die ersten drei, durch Erwärmen des Hexamethylens erhaltenen Fraktionen wurden einer Destillation unterworfen, wobei eine ziemlich bedeutende Fraktion 69—73° abgesondert wurde, welche allseitig untersucht wurde.

0.1894 g Subst.: 0.5960 g CO₂, 0.2416 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 84.79, » 14.11.

$d_0^{20} = 0.7518$. $n_D = 1.40943$. $M_D = 27.64$.

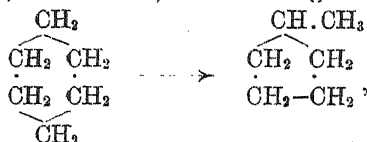
Wenn man die erhaltenen Daten mit den Größen vergleicht, die das Methyl-pentamethylen charakterisieren, welches von N. Kischner¹⁾ durch Isomerisation des Hexamethylens unter Einwirkung von Jodwasserstoff erhalten worden ist, so haben wir eine vollständige Identität. Das Methyl-pentamethylen siedet nach den Angaben Kischners¹⁾ bei 71—73°; $d_0^{20} = 0.7498$ und hat $n_D = 1.4101$.

Um uns noch mehr zu überzeugen, daß der durch Erwärmen des Hexamethylens in Gegenwart von Tonerde erhaltene Kohlenwasserstoff Methyl-pentamethylen ist, wurde die Fraktion 69—73° einer Nitrierung nach M. Konowalows Methode unterworfen.

Acht zugeschmolzene Röhren mit je 2 ccm Kohlenwasserstoff und je 12 ccm Salpetersäure (1.08) wurden im Ölbad bis auf 120° während 24 Stdn. erwärmt. Die dunkel gewordene Kohlenwasserstoffschicht, mit Soda gewaschen und mit Chlormagnesium getrocknet, wurde einer Destillation unterworfen. Nach dem Abdestillieren des nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs ging ein Nitroprodukt vom Sdp. 179—181° über. Nach der Untersuchung erwies sich die Nitroverbindung als eine tertiäre, da die Probe mit Kalilauge und die M. Konowalowsche Reaktion auf primäre und sekundäre Nitroverbindungen negative Resultate gaben.

Der nicht angegriffene Kohlenwasserstoff wies bei der Destillation einen beständigen Sdp. 70—74° auf und besaß $d_0^{20} = 0.7551$; folglich ist der nicht nitrierte Kohlenwasserstoff auch Methyl-pentamethylen.

Auf Grund der angeführten Versuche müssen wir zum Schlusse kommen, daß der sechsgliedrige Polymethylenring fähig ist, unter Einfluß des Katalysators, der Tonerde, in einen fängigliedrigen überzugehen:



¹⁾ Ж. 29, 594 [1897].

welcher nach Baeyers Hypothese stabiler ist als der sechsgliedrige, sowohl gegen chemische Reagenzien wie auch gegen hohe Temperaturen.

Diese katalytische Isomerisation des Hexamethylens zu Methyl-pentamethylen ist ähnlich derjenigen, welche durch den einen von uns¹⁾ bei Isopropyl-äthylen, Trimethylen und *gem*-Dimethyl-trimethylen beobachtet worden ist. Der Trimethylenring spaltet sich unter dem Einfluß des Erwärmens und eines Katalysators und gibt einen Äthylen-Kohlenwasserstoff. Im gegebenen Falle beobachteten wir den Übergang des einen Ringes unter dem Einfluß desselben Katalysators in einen anderen stabileren, aber dadurch ist die Möglichkeit einer anderen Isomerisation des Hexamethylens in das Olefin Hexylen nicht ausgeschlossen. Dies stellten wir auch wirklich fest, da in den flüssigen, nach dem Erwärmen des Hexamethylens erhaltenen Produkten stets ein ungesättigter Kohlenwasserstoff enthalten ist, der nach seinem Schmelzpunkt und nach seinen Eigenschaften eines der Hexylene darstellt. Nur ist zu beachten, daß die Isomerisation des Hexamethylens zu Methyl-pentamethylen nur unter hohem Drucke von statten geht, da ein speziell angestellter Versuch mit Erwärmung bis 760° bei gewöhnlichem Drucke die Abwesenheit von Methyl-pentamethylen in den Zersetzungsprodukten erwies. Somit übt nicht nur die Temperatur und der Katalysator, sondern auch der Druck einen Einfluß auf die Isomerisationen organischer Verbindungen aus.

393. Roland Scholl und Emil Schwinger: Abbau des 1.2-Benz-anthrachinons (»Naphthanthrachinons«) zur Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure.

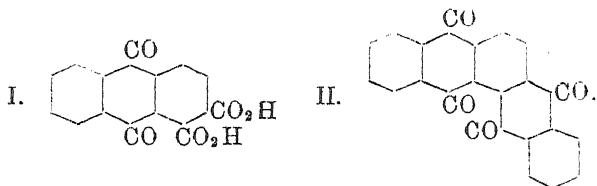
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1911.)

Den Anstoß zu den im Folgenden mitgeteilten Versuchen gab der Wunsch, die noch unbekannte Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure (I) in die Hand zu bekommen, um sie in Form ihres Anhydrides in derselben Weise für den Aufbau kondensierter Kerne der Anthrachinon-Reihe zu verwenden, z. B. des 1.2-Phthaloyl-anthra-

¹⁾ Ipatiew, B. 36, 2004, 2014 [1903].

chinons (II), wie man Phthalsäure, als deren Phthaloylderivat sie zu betrachten ist, zum Aufbau des Anthrachinons und seiner Derivate verwendet hat.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure faßten wir in erster Linie das 1.2-Benz-anthrachinon¹⁾ (Naphthanthrachinon nach Graebe) ins Auge. Da »negative« Substituenten den Benzolkern im allgemeinen gegen Oxydationsmittel widerstandsfähiger machen — Nitro-naphthalin und Tetrachlor-naphthalin werden nicht zu Phthalsäure, sondern zu Nitro- bzw. Tetrachlor-phthalsäure oxydiert —, so war von vornherein anzunehmen, daß 1.2-Benzanthrachinon als phthaloyliertes, also negativ substituiertes Naphthalin zu 1.2-Phthaloyl-phthalsäure, das ist eben Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure, abgebaut werden würde. Dem schienen allerdings die Erfahrungen entgegenzustehen, die Graebe und Peter²⁾ bei der Oxydation des 1.2-Benzanthrachinons mit Kaliumpermanganat in neutraler Flüssigkeit gemacht haben. Indem hierbei der negativ substituierte Kern aufgespalten wurde, erhielten die Genannten dasselbe Oxydationsprodukt wie aus Naphthoyl-benzoesäure (a. a. O., S. 255), nämlich Diphthalylsäure. Wir haben uns aber bald überzeugt, daß die Reaktion bei Gegenwart von viel mäßig verdünnter Schwefelsäure einen ganz anderen und viel glatteren Verlauf nimmt. Man erhält unter diesen Bedingungen etwa 75% der Theorie an Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure, während Diphthalylsäure überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte.

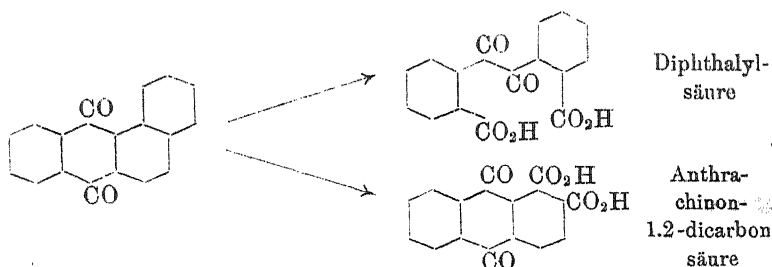
Auch bei der Oxydation in neutraler Flüssigkeit nach Graebe und Peter ist übrigens die Diphthalylsäure nicht das einzige faßbare Oxydationsprodukt. Daneben entsteht gleichfalls etwas Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure, beide Säuren aber nur in minimalen Mengen.

1.2-Benzanthrachinon kann also durch Kaliumpermanganat in zweierlei Weise aufgespalten werden, entweder unter Sprengung des phthaloylierten Naphthalinkernes zu Diphthalylsäure oder unter Sprengung des nicht phthaloylierten Naphthalinkernes zu Anthra-

¹⁾ Betr. Nomenklatur s. Scholl, B. 44, 1662 [1911].

²⁾ A. 340, 257 [1905].

chinon-1.2-dicarbonsäure, wie durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



Den an zweiter Stelle angeführten Verlauf nimmt die Oxydation u. a. auch, wie wir festgestellt haben, wenn man 1.2-Benzanthrachinon mit verdünnter Salpetersäure gegen 200° erhitzt¹⁾.

Darstellung der Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure.

1. Mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Man löst 30 g 1.2-Benzanthrachinon (Naphthanthrachinon) in 600 g Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur, läßt diese Lösung an der Turbine in 1200 g heißes Wasser in einem wenigstens 2½ l fassendes Becherglas einlaufen und gibt in die nahe zum Sieden erhitzte Flüssigkeit 120 g gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen so rasch hinzu, als die unter stürmischer Gasentwicklung verlaufende Reaktion es erlaubt. Nachdem die Permanganat-Farbe verschwunden, was fast unmittelbar nach beendetem Eintragen der Fall ist, fügt man zu der weiter erhitzten und turbinierten Flüssigkeit Oxalsäure oder leitet Schwefeldioxyd ein, bis der Braunstein verschwunden bzw. der Niederschlag gelb geworden ist, läßt dann erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser nach. Das Filtrat kann vernachlässigt werden. Den Rückstand zieht man mit heißem, verdünntem Ammoniak aus, bis nichts mehr in Lösung geht. Ungelöst bleiben 10 g unverändertes 1.2-Benzanthrachinon²⁾. Aus der heißen, ammoniakalischen Lösung fällt bei Zusatz von Salzsäure, die man konzentriert anwendet, die Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure kristallinisch³⁾ und so gut wie rein in einer Menge von 17.3 g, das ist 75.5% der Theorie, bezogen auf das in Reaktion getretene 1.2-Benz-

¹⁾ Vergl. auch D. R.-P.-Anmeldung Sch. 36740 [1910].

²⁾ Dieses scheint durch geringe Mengen eines Nebenproduktes verunreinigt zu sein.

³⁾ Fällt man aus kalter, ammoniakalischer Lösung, so scheidet sich die Säure in mehr amorphem Zustande aus.

anthrachinon. Wesentlich für den guten Verlauf der Reaktion ist die feine Verteilung des Benzanthrachinons und der allmähliche Zusatz des Permanganats. Auch beim Arbeiten in größerem Maßstabe bleibt die Ausbeute leicht hinter dem genannten Werte zurück.

Oxydiert man das 1.2-Benzanthrachinon in Aceton mit Kaliumpermanganat (angew. 5 g 1.2-Benzanthrachinon, 100 g reines Aceton, 18.4 g gepulvertes Permanganat, 7-stündiges Sieden unter Rückfluß) oder bei Anwesenheit von verdünnter Kalilauge (angew. 1 g 1.2-Benzanthrachinon, 80 g Wasser, 1 g Kalihydrat, 3 g Permanganat, 2 1/2-stündiges Sieden), so erhält man bei sachgemäßem Aufarbeiten nur Spuren von Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure.

2. Mit verdünnter Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.15 wirkt bei 135° noch nicht merklich oxydierend auf 1.2-Benzanthrachinon. Erhitzt man etwa 4 Stunden auf 190—195° (angew. 1 g 1.2-Benzanthrachinon, 20 ccm verdünnte Salpetersäure), so treten etwa 40% des Ausgangsmaterials in Reaktion, aber man erhält nur etwa 10% vom Gewicht desselben an Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure, das sind nur etwa 22% der Theorie. Außerdem platzen die Röhren leicht bei dem hohen Druck.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure wird gereinigt, indem man sie in heißem, verdünntem Ammoniak löst und aus der heißen Lösung oder dem heißen Filtrate durch Salzsäure fällt. Man wäscht, bis das Filtrat trüb zu werden beginnt, was darauf beruht, daß sich die Säure in reinem Wasser etwas löst und durch das salzhaltige Filtrat wieder gefällt wird. Die Säure ist nun analysenrein, enthält aber noch Spuren einer anorganischen Verunreinigung. Um kleine Mengen völlig rein zu erhalten, krystallisiert man sie aus etwa 250 Tln. heißen Wassers. Sie scheidet sich dabei in feinen, hellgelben Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus.

0.1165 g exsiccator-trockner Sbst. verloren bei 105—106° 0.0074 g H₂O.
 $C_{16}H_8O_6 + H_2O$. Ber. H₂O 5.74. Gef. H₂O 6.35.

Die Analyse der bei 105° krystallwasserfrei gemachten Verbindung ergab:

0.1269 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.0329 g H₂O.
 $C_{16}H_8O_6$. Ber. C 64.86, H 2.72.
 Gef. » 64.84, » 2.90.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure schmilzt bei raschem Erhitzen (Eintauchen in vorgewärmtes Bad) unscharf bei 267—268° (unkorr.) und geht dabei unter Aufschäumen rasch in ihr Anhydrid über. Sie löst sich in Wasser von 20° im Verhältnis von etwa 1:2200, bei 100° zehnmal leichter, ist bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie unlös-

lich in Äther, Ligroin, Benzol, Nitrobenzol, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton, in der Hitze leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol¹⁾. Gute Krystallisationsmittel sind außer Wasser wasserhaltiges Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, die beim Erkalten die Säure in feinen, hellgelben Nadeln ausscheiden. In Vitriolöl löst sich die Dicarbonsäure leicht mit gelber Farbe, die bei längerem Erhitzen in rot umschlägt. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge gibt sie eine bräunlichrote, küpenartige Lösung.

Von den Salzen sind u. a. Dinatrium- und Diammoniumsalz leicht löslich in Wasser, ersteres schwer löslich in konzentrierter Natronlauge. Das

primäre Ammoniumsalz

ist schwer löslich in Wasser und entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung der Säure auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft und den Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Für die Analyse wurde das Ammoniak durch Natronlauge in $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure überdestilliert.

0.1664 g Subst. (bei 150° getrocknet) entsprachen 5.79 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

$C_{16}H_8O_6, NH_3$. Ber. NH_3 5.44. Gef. NH_3 5.93.

Wie eingangs erwähnt, entsteht Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure neben Diphthylsäure auch bei der

3. Oxydation des 1.2-Benz-anthrachinons mit Kaliumpermanganat in neutraler, wäßriger Lösung nach Graebe²⁾.

Der Versuch wurde genau in der von Graebe angegebenen Weise ausgeführt. Die erhaltene Rohsäure, deren Menge übrigens sehr gering war (0.4 g aus 8.3 g 1.2-Benzanthrachinon) wurde, wie Graebe angibt, mit siedendem Wasser ausgezogen. Der Rückstand schmolz unscharf unter Aufschäumen zwischen 250—260°. (Diphthylsäure schmilzt bei 271—273°.) Daß er Diphthylsäure enthielt, erkannten wir aus den Eigenschaften des beim Erhitzen in Kohlenoxyd auf etwa 300° entstehenden Sublimats. Es löste sich in Vitriolöl mit blauer Fluorescenz, und diese Lösung wurde durch eine Spur Salpetersäure vorübergehend smaragdgrün; das sind charakteristische Eigenschaften des Diphthyls.

Der wäßrige Auszug gab mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine rote Küpe wie Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure. Er wurde eingengt, von einer kleinen Menge ausgefallener Diphthylsäure (?) abfiltriert

¹⁾ Diese Löslichkeiten wurden an einer aus Vitriolöl durch Wasser gefällten Säure beobachtet. Die Lösungsgeschwindigkeit der krystallisierten Säure ist sehr gering.

²⁾ A. 340, 258 [1905].

und noch heiß mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisierte nun eine Säure mit allen charakteristischen Merkmalen der Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure. In Kohlendioxyd auf etwa 310° erhitzt, gab sie ein aus den charakteristischen gelben Blättern und Säulen des Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrids (siehe unten) bestehendes Sublimat. Da der Schmelzpunkt dieses Anhydrides (319—321°) nur etwa 14° tiefer liegt, als der des Biphthalyls (334—335°), und die von uns erhaltene Menge sehr gering war, haben wir das Sublimat durch Erhitzen in trockenem Ammoniak auf 220—240° weiter in das unten beschriebene Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-imid übergeführt. Mit alkalischem Hydrosulfit erhielten wir nun die für dieses Imid charakteristische grüne Küpe.

Abbau der Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure zu Anthrachinon.

Ein Gemisch von 1 g Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure mit 0.5 g Wasser und 3 g gepulvertem Calciumoxyd wurde aus einem Verbrennungsrohre destilliert. Das Sublimat wurde mit alkalischem Hydrosulfit ausgeküpft, das Anthrachinon aus dem Filtrat durch Luft gefällt, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und schließlich sublimiert. Den Schmelzpunkt dieser Krystalle sowohl für sich allein als auch in Mischung mit reinstem Anthrachinon fanden wir übereinstimmend bei 272.6° (unkorr.).

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid.

Die Dicarbonsäure wird bei 155° nicht verändert. Oberhalb 200° verwandelt sie sich, bei 210° langsam, bei 270° rasch in ihr Anhydrid. Am besten gewinnt man dieses, indem man die Dicarbonsäure etwa 1 Stunde auf 250° erhitzt und die Temperatur dann einige Minuten — längeres Erhitzen bedingt zu große Verluste durch Sublimation — auf 300° steigert.

So dargestelltes Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid stellt ein grünlich-gelbes, krystallinisches Pulver dar. Es krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol in gelben, rechteckigen, kleinen Tafeln von starkem Glanz. Auch durch Sublimieren in Kohlendioxyd bei etwa 310° erhält man es in sehr schönen, gelben Säulen und Blättern. Es schmilzt bei 319—321° (unkorr.).

0.1521 g Sbst.: 0.3838 g CO₂, 0.0321 g H₂O.

C₁₈H₆O₅. Ber. C 69.06, H 2.17.

Gef. » 68.82, » 2.36.

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid ist schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig,

leicht in siedendem Nitrobenzol. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb und wird bei längerem Erhitzen rot, wobei Sulfierung eintritt. In $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht unter Rückbildung der Dicarbonsäure.

Mit trockenem Ammoniak bei höherer Temperatur geht das Anhydrid über in

Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-imid.

Man bewirkt diese Umwandlung entweder durch $1\frac{1}{2}$ -ständiges Überleiten von trockenem Ammoniak über das Anhydrid bei $225-235^{\circ}$ (Temperatur des Bades) oder einstündiges Erhitzen von 1 Tl. Anhydrid mit 2 Tln. Ammoniumcarbonat auf 250° und Ausziehen des Rohproduktes mit heißem Wasser. Höher zu gehen mit der Temperatur, empfiehlt sich wegen der Entstehung stickstoffreicherer, sowie dunkler bezw. kohligter Verunreinigungen nicht. Das Rohprodukt ist ein grünlich-graues, dunkles Pulver und enthält neben dem Imid einen noch nicht näher untersuchten, an Stickstoff viel, an Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig reicheren Körper und kleine Mengen eines in Nitrobenzol löslichen, in Eisessig aber unlöslichen, blauen Farbstoffs. Man kristallisiert das Produkt wiederholt, zweckmäßig unter Zuhilfenahme von Tierkohle, aus viel siedendem Eisessig und erhält das Imid so in gelben, sublimierbaren Nadeln vom Schmp. 293° (unkorr.).

0.2036 g Sbst.: 0.5168 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.1585 g Sbst.: 8.3 ccm N (20° , 724.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 69.30, H 2.55, N 5.06.

Gef. » 69.23, » 2.59, » 5.82.

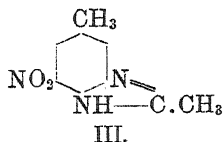
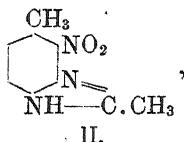
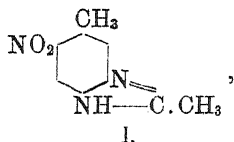
Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-imid löst sich leicht in heißem Pyridin, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in siedendem Alkohol und Aceton, so gut wie gar nicht in den übrigen gebräuchlichen Mitteln. Von verdünnter Natronlauge wird es auch nicht in der Siedehitze, von Vitriolöl dagegen leicht mit gelber Farbe aufgenommen.

Charakteristische Farbenveränderungen beobachtet man beim Verköpjen des Imids mit Natronlauge und wenig Hydrosulfit. Es entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur zuerst eine grüne, dann eine dunkelbraunrote Lösung, die sich, mit Luft durchgeschüttelt, über hellrot und gelb fast vollkommen entfärbt. Fügt man nun etwas Hydrosulfit zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so wird die Flüssigkeit wieder dunkelrot, dann mit Luft durchgeschüttelt hellrot, um über violett und blau entfärbt zu werden.

394. D. Maron und D. Salzberg: Konstitution des durch Nitrieren erhältlichen Nitro-2.6-dimethyl-benzimidazols¹⁾.

(Eingegangen am 16. August 1911.)

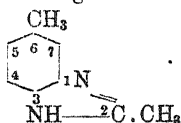
Die Frage, welche der 3 Formeln dem zuerst von Ladenburg²⁾ durch Nitrieren von 2.6-Dimethyl-benzimidazol dargestellten, dann von



Niementowsky³⁾ genauer beschriebenen Nitro-2.6-dimethyl-benzimidazol zukommt, blieb bis jetzt unentschieden. Niementowsky versuchte, durch partielle Reduktion von 3.5-Dinitro-*p*-acettoluid ein Nitro-2.6-dimethyl-benzimidazol aufzubauen, dies glückte ihm aber nicht. Er konnte aber dabei ein Amino-2.6-dimethyl-benzimidazol vom Schmp. 100° und dessen Acetylderivat vom Schmp. 166° darstellen, vermochte jedoch wiederum nicht, durch Reduktion des fraglichen Nitroproduktes das entsprechende Amin rein zu erhalten. Etwas glücklicher verliefen die Versuche seines Schülers Bankievicz⁴⁾ insofern, als es ihm gelang, die partielle Reduktion des 3.5-Dinitro-*p*-acettoluids zum Nitro-2.6-dimethyl-benzimidazol durchzuführen, welches durch Reduktion das Amino-2.6-dimethyl-benzimidazol von Niementowsky lieferte. Das Nitro-benzimidazol von Bankievicz erwies sich aber als total verschieden von dem Nitro-benzimidazol Niementowskys. Wie leicht zu ersehen ist, sind nicht nur die Versuche von Niementowsky, sondern auch diejenigen von Bankievicz, bei welchen es nicht gelang, einen mit dem fraglichen Nitro-benzimidazol identischen Körper zu erhalten, nicht geeignet, irgendwelche Aufklärung über die fragliche Konstitution zu liefern, denn die Verschiedenheit zwischen den beiden Nitro-benzimidazolen konnte nicht nur durch Stellungsisomerie, sondern auch durch Tautomerie, welche bei verschiedenen Darstellungsweisen auftreten konnte, erklärt werden.

Es schien uns nun aus bei einer anderen Gelegenheit zu erörternden Gründen wünschenswert, die noch offen gebliebene Frage

¹⁾ Zur Bezeichnung der Stellungen benutzten wir das folgende Schema:

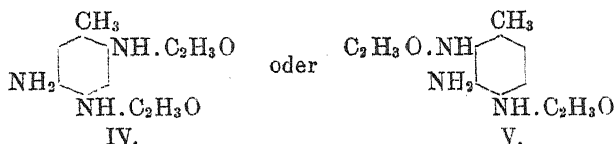


²⁾ B. 8, 677 [1875]. ³⁾ B. 19, 719 [1886]. ⁴⁾ B. 21, 2403—2404 [1888].

durch einheitlich und glatt verlaufende Reaktionen sicher und eindeutig zu lösen, was auch, wie gezeigt werden wird, gelang.

Es hat sich ergeben, daß das fragliche Nitro-benzimidazol durch Eisen und Essigsäure sich glatt in das entsprechende Amin überführen läßt. Es schmilzt scharf bei 85° und liefert eine Acetylverbindung vom Schmp. $263-264^{\circ}$. Dieselbe Acetylverbindung vermochten wir nun folgendermaßen aufzubauen.

Durch Nitrieren von Diacetyl-*m*-toluylendiamin erhielten wir das bereits von Ladenburg¹⁾ beschriebene Nitro-diacetyl-*m*-toluylendiamin, welches, mittels Eisen und Säure reduziert, in das entsprechende Amin vom Schmp. $252-253^{\circ}$ übergeführt wurde. Dieses Amin liefert, mit Nitrit und Säure behandelt, ein Azimid und hat somit die Aminogruppe in *o*-Stellung zu $\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$. Ihm muß also die Formel



zukommen.

Wird nun diese Aminoverbindung auf 250° erhitzt, so geht sie in das oben erwähnte Acetamino-2.6-dimethyl benzimidazol vom Schmp. $263-264^{\circ}$ über. Formel III ist somit ausgeschlossen.

Ferner wurde das 3-Nitro-*p*-acettoluid durch Eisen und Säure in das 3-Amino-*p*-acettoluid vom Schmp. 131° umgewandelt. Letzteres wurde durch Behandeln in Benzol-Suspension mit kaltem Essigsäureanhydrid in das Diacetyl-3.4-toluylendiamin vom Schmp. 210° übergeführt, welches sich als identisch mit dem von Bistrzycki und Ulfers²⁾ auf einem anderen, weniger rationellen Wege dargestellten Diacetyl-*o*-toluylendiamin erwies.

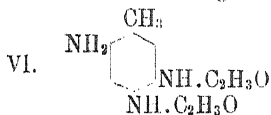
Die genannten Autoren³⁾ haben nun durch geeignete Nitrierung ein Mononitro-diacetyl-3.4-toluylendiamin vom Schmp. 239° erhalten, welches nach ihren Angaben durch Behandeln mit Schwefelsäure in ein Nitro-benzimidazol von »dem Nitro-benzimidazol Niementowskys ähnlichen« Eigenschaften übergeht. Die genannte Nitroverbindung wurde nach den zitierten Angaben hergestellt und reduziert. Es entstand ein Amino-diacetyl-3.4-toluylendiamin vom Schmp. 238° , welches beim Behandeln mit NaNO_2 und Säure eine mit Phenolen leicht und glatt kuppelnde Diazoverbindung und kein Azimid lieferte — ein Be-

¹⁾ B. 8, 1211 [1875].

²⁾ B. 23, 1877 [1890].

³⁾ B. 25, 1995 [1892].

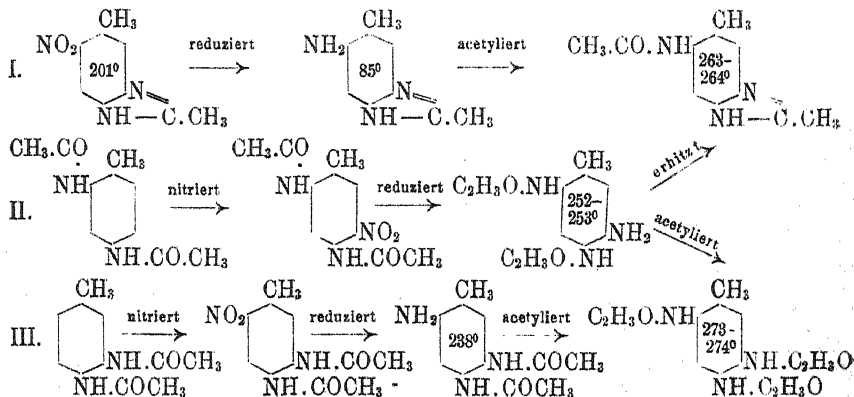
weis, daß die Nitro- bzw. Aminogruppe sich nicht in *o*-Stellung zu $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ befindet. Dieser Verbindung muß daher die Formel



zukommen. Die Frage über die Konstitution des Nitro-benzimidazols Niementowskys würde sich somit scharf und eindeutig entscheiden lassen, wenn die Vermutung von Bistrzycki und Ulfers, daß die Nitrogruppen in dem Mononitro-diacetyl-*o*-toluyldiamin und in dem fraglichen Nitro-benzimidazol die gleichen Stellungen einnehmen, sich als zutreffend beweisen ließe. Dieser Beweis ließ sich nun auch nicht schwer erbringen.

Wie oben gezeigt wurde, ließ sich das Nitro-diacetyl-*m*-toluyldiamin durch Reduzieren und Erhitzen in das Acetamido-nitro-2,6-dimethyl-benzimidazol vom Schmp. 263—264° überführen. Folglich muß bei Richtigkeit obiger Voraussetzung 1) die obige Nitroverbindung dem Amin IV entsprechen und 2) in den beiden isomeren Amino-diacetyl-toluyldiaminen die drei Aminogruppen die gleichen Stellungen einnehmen. Infolgedessen müssen schließlich die genannten Diacetylverbindungen bei weiterem Acetylieren das gleiche Triacetyl-triamino-toluol liefern. Der Versuch hat nun gezeigt, daß in der Tat die beiden isomeren Verbindungen vom Schmp. 238° und 252—253° in ein und dieselbe Triacetylverbindung vom Schmp. 273—274° übergehen. Es ist somit nur die Formel I die richtige. Gleichzeitig ist die Formel IV für das Nitro-diacetyl-*m*-toluyldiamin von Ladenburg, sowie Formel VI für das Nitro-diacetyl-*o*-toluyldiamin von Bistrzycki als maßgebend zu betrachten.

Zwecks besserer Übersicht seien die folgenden genetischen Beziehungen zusammengestellt:



Experimentelles.

2.6-Dimethyl-benzimidazol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$.

Die über die Darstellung dieses Körpers in der Literatur befindlichen Angaben sind mit gewissen Nachteilen verbunden. Es kommen hier zwei Verfahren in Betracht, und zwar Verkochen von *o*-Toluylendiamin mit Essigsäure oder Reduzieren von 3-Nitro-*p*-acettoluid mit Zinn und Säure. Die leichte Oxydierbarkeit von *o*-Diaminen und vor allem die mangelhafte Ausbeute bei beiden Verfahren ließen für die Herstellung von größeren Mengen eine ausgiebigere Methode als wünschenswert erscheinen. Die dahin zielenden Versuche haben ergeben, daß das genannte Benzimidazol ganz glatt und mit zufriedenstellender Ausbeute entsteht, wenn man das 3-Nitro-*p*-acettoluid durch Eisen und Säure in 3-Amido-*p*-acettoluid überführt und letzteres auf 200—210° erhitzt. Das 3-Amino-*p*-acettoluid wurde nach Entfernung des Eisens durch Soda und Filtrieren des heißen Reduktionsgemisches beim Erkalten in Form von mehreren zentimeterlangen Nadeln vom Schmp. 131—132° erhalten. Dieses Amin wurde zuerst von Bößneck¹⁾ dargestellt, welcher es durch Destillieren in Hobreckers²⁾ Anhydrobase überführte. Auch Bankiewicz³⁾ hat dasselbe Amin erhalten, welches auch er durch Sublimieren und wiederholtes Krystallisieren in Hobreckers Anhydrobase überführte. Unsere Versuche haben nun gezeigt, daß sich das Amin beim Erhitzen auf 200—210° in 3—4 Stunden vollständig in die Anhydrobase umwandelt, ohne dabei zu destillieren.

Die angegebene Temperatur und Zeit sind zum Gelingen der Reaktion unbedingt erforderlich, anderenfalls resultiert ein Gemisch von *o*-Toluylendiamin und Dimethyl-benzimidazol.

5-Nitro-2.6-dimethyl-benzimidazol.

Die Nitrierung des 2.6-Dimethyl-benzimidazols wurde im wesentlichen nach Angaben von Niementowsky⁴⁾ ausgeführt, mit der Vereinfachung, daß die Nitriermasse in ein Gemisch von Eis und Ammoniak hineingerührt wurde. Das Nitroderivat schied sich dabei sofort fast quantitativ und schön krystallinisch aus. Es genügt Verdünnung nur mit Wasser, damit es sofort filtrierbar wird.

Es muß noch berichtigend bemerkt werden, daß die Angabe von Niementowsky, daß bei der Nitration »keine merkliche Temperaturerhöhung stattfindet«, nicht zutrifft, denn bei mehreren nach seiner Vorschrift ausgeführten Nitrationen wurde beobachtet, daß auch die kleinste Portion in die

¹⁾ B. 19, 1757 [1886].

²⁾ B. 5, 920 [1872].

³⁾ B. 22, 1399 [1889].

⁴⁾ B. 19, 723 [1886].

Salpetersäure eingetragen eine sofortige Temperatursteigerung hervorruft; man muß also sehr vorsichtig und unter guter Kühlung arbeiten, um zu einem guten Resultat zu gelangen. Durch Extrahieren des Rohproduktes im Soxhlet mittels Chloroform und nachheriges Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Nitrokörper rein erhalten. Er schmolz bei 200–201°.

5-Amino-2.6-dimethyl-benzimidazol.

30 g Eisenpulver wurden mit wenig Wasser verrührt, zum Sieden erhitzt, etwas 50-prozentige Essigsäure zugefügt und unter fortwährendem Umrühren 13 g Nitroprodukt in kleinen Portionen eingetragen. Nach Beendigung der Reduktion verdünnt man mit Wasser, kocht auf, versetzt mit Sodalösung und filtriert heiß. Der Eisenniederschlag wurde einigemal mit Wasser ausgekocht, filtriert und die sämtlichen Filtrate vereinigt und stark eingeeengt, wobei das Amin beim Erkalten sich ausscheidet. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, worin es sich ziemlich leicht löst, erhält man die Verbindung rein in Form von schönen, dicken, weißen Nadeln, die scharf bei 85° schmelzen.

0.1459 g Sbst.: 0.2921 g CO₂, 0.1017 g H₂O.

C₉H₁₁N₃ + 2H₂O (197). Ber. C 54.82, H 7.60.

Gef. » 54.60, » 7.74.

0.4326 g Sbst., bei 110° getrocknet, verloren 0.0786 g H₂O.

Ber. H₂O 18.27. Gef. H₂O 18.16.

Das 5-Amino-2.6-dimethyl-benzimidazol ist leicht in kalten anorganischen Säuren, Alkohol, Aceton und Essigsäure, sowie in warmen Alkalien löslich, unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform.

Mit salpetriger Säure behandelt, liefert es eine mit Phenolen leicht kuppelnde Diazoverbindung. Sein Chlorhydrat ist oliv gefärbt und leicht in Wasser und konzentrierter Salzsäure löslich; es schmilzt bei 296° noch nicht. Auf 120° erhitzt, verliert die Base 2 Moleküle Wasser, wobei der Schmelzpunkt unscharf und höher wird.

5-Acetyl-amino-2.6-dimethyl-benzimidazol.

10 g reines Amin wurden in etwa 200 ccm Benzol suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich 30 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde solange geschüttelt, bis das Amin in Lösung gegangen ist. Darauf dampft man das Benzol ab und versetzt die zurückgebliebene klare Lösung mit Ammoniak oder Soda. Nach einiger Zeit scheidet sich die Acetylverbindung in Form von schwach rosa gefärbten Nadeln aus. Einigemal aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung scharf bei 263–264°.

0.1159 g Sbst.: 22.4 ccm N (21°, 709 mm).

C₁₁H₁₃ON₃ (203). Ber. N 20.69. Gef. N 20.93.

Das Acetyl-amino-2,6-dimethyl-benzimidazol ist in kalten anorganischen Säuren, heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Essigsäure leicht löslich, in warmem Chloroform schwer löslich, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

5-Amino-diacetyl-*m*-toluylendiamin.

100 g Diacetyl-*m*-toluylendiamin wurden allmählich und unter fleißigem Umrühren in ein Gemisch von 200 g rauchender und 200 g gewöhnlicher Salpetersäure bei 35—40° eingetragen. Das Gemisch wurde dann noch 10 Minuten sich selbst überlassen und darauf in Eiswasser gegossen und filtriert. Das reine Nitroprodukt schmilzt bei 250—251° und erwies sich als identisch mit dem Nitro-diacetyl-*m*-toluylendiamin von Ladenburg¹⁾. Die Reduktion wurde mittels Eisen und Säure, wie oben angegeben, durchgeführt. Das so erhaltene Amin schmilzt nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 252—253°.

0.1102 g Sbst.: 19.4 ccm N (22°, 713 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ (221). Ber. N 19.00. Gef. N 19.32.

Das 5-Amino-diacetyl-*m*-toluylendiamin ist in anorganischen Säuren, Alkalien, Alkohol, Aceton und Essigsäure leicht löslich; in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich. Versetzt man seine salzsaure Lösung mit $NaNO_2$, so scheidet sich das schön krystallinische Azimid aus. Wird diese Aminoverbindung 3 Stunden im Ölbad auf 250° erhitzt, so verliert sie 1 Mol. Wasser und wandelt sich in Acetyl-amino-dimethyl-benzimidazol vom Schmp. 263—264° um.

Diacetyl-3,4-toluylendiamin.

3-Nitro-*p*-acetoloid wurde mittels Eisen und Essigsäure, wie oben angegeben, in das entsprechende Amin übergeführt. 6 g des letzteren wurden in ca. 30 ccm Benzol suspendiert und dazu 15 g Essigsäure-Anhydrid portionenweise unter Umschütteln zugesetzt. Nach kurzer Zeit verwandelt sich das ganze Amin in die Diacetylverbindung. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 210° und ist mit dem Diacetyl-*o*-toluylendiamin von Bistrzycki und Ulfers²⁾ identisch.

6-Amino-diacetyl-3,4-toluylendiamin.

Das obige Diacetyl-*o*-toluylendiamin wurde nach Angaben von Bistrzycki und Ulfers³⁾ in sein Mononitroderivat übergeführt und das so erhaltene und nach Angaben derselben Autoren gereinigte Nitroprodukt vom Schmp. 239° mittels Eisen und Essigsäure reduziert. Nach Einengen der gesammelten Filtrate schied sich die neue Amino-

¹⁾ B. 8, 1211 [1874].

²⁾ B. 23, 1878 [1890].

³⁾ B. 25, 1993 [1892].

verbindung in Form von rötlichen Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man schöne, schwach gelb gefärbte, harte Nadeln vom Schmp. 238°.

0.1910 g Sbst.: 0.4160 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

C₁₁H₁₅O₂N₃ (221). Ber. C 59.74, H 6.78.

Gef. » 59.40, » 7.20.

Das 6-Amino-diacetyl-3.4-toluylendiamin ist in anorganischen Säuren und Essigsäure leicht, in Alkohol, Aceton, Benzol in der Wärme etwas löslich, unlöslich in Alkalien, Äther und Ligroin. Durch Salzsäure und Natriumnitrit geht es in eine mit Phenolen leicht kuppelnde Diazoverbindung über. Die Aminogruppe befindet sich somit in Stellung 6, denn anderenfalls müßte ein Azimid entstehen.

Triacetyl-3.4.6-triamino-toluol.

Die oben beschriebenen beiden isomeren Amino-diacetyl-toluylendiamine wurden unter gleichen Bedingungen weiter acetyliert. Je ein Teil des Amins wurde in Benzol suspendiert und mit der 2-fachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Die Reaktionsgemische wurden über Nacht stehen gelassen, darauf auf dem Wasserbade noch eine Stunde auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und getrocknet. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser schmolzen beide Produkte bei 273—274°; denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine Mischprobe. Die sonstigen Eigenschaften sind die gleichen. Beide Verbindungen lösen sich in anorganischen Säuren, Alkohol und Essigsäure, sind wenig löslich in kochender Natronlauge und Ammoniak, unlöslich in Ligroin, Aceton, Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin.

0.1008 g Sbst.: 14.5 ccm N (19°, 715 mm).

C₁₃H₁₇O₃N₃ (263). Ber. N 15.96. Gef. 15.83.

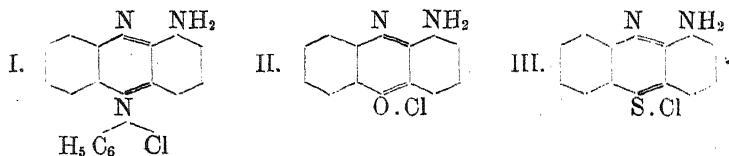
Der eine von uns (D. M.) behält sich vor, das 5-Amino-2.6-dimethyl-benzimidazol weiter zu untersuchen. Über einige Kondensationsprodukte desselben wird demnächst berichtet werden.

Genf, Universitätslaboratorium, Abteilung von Prof. A. Pictet,
10. Oktober 1911.

395. F. Kehrman und L. Löwy:
Über 1-Amino-phenazoxonium.

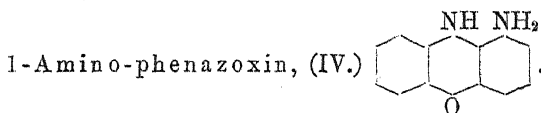
(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns mit Maßle-
nikoff das 1-Amino-phenyl-phenazonium (Formel I) beschrieben. Es
ist durch Entfernung der in 3 befindlichen Amino-Gruppe aus dem
1.3-Diamino-phenyl-phenazonium erhalten worden.



Da nun die analogen Diamine der Azoxonium- und der Azthio-
nium-Reihe ebenfalls bekannt und leicht zugänglich sind, so lagen
Versuche nahe, diese auf gleiche Weise abzubauen und so das 1-Amino-
phenazoxonium und das 1-Amino-phenazthionium (Formel II und III)
darzustellen. Wegen der großen Unbeständigkeit dieser beiden Ver-
bindungen gelingt jedoch ihre Darstellung auf solche Weise nicht, da
während der Entazotierung Verschmierung eintritt; hingegen kann
man sie durch Reduktion und Oxydation der 1-Nitroderivate des Phen-
azoxins und Phenthiazins recht gut erhalten. Während wir mit dem
Studium der Einwirkung des 2.6-Dinitro-chlorbenzols auf *o*-Amino-
phenol beschäftigt waren, bemerkten wir, daß das 1-Nitro-phenoxazin
kurz vorher auf dieselbe Weise von F. Ullmann und Kuhn²⁾ darge-
stellt und beschrieben worden war. Wir haben es zum Amin reduziert
und daraus durch Oxydation mit Eisenchlorid ohne besondere Schwier-
igkeit die Salze des 1-Amino-phenazoxoniums erhalten.

Experimenteller Teil.

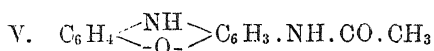


Das Chlorhydrat dieser Base erhält man auf folgende Weise:
Nach Ullmann und Kuhn dargestelltes Nitro-phenazoxin wird in
Alkohol suspendiert, mit einer Lösung der 4-fachen Menge krystal-
lisierten Zinnchlorürs in konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange

¹⁾ B. 44, 2628 [1911].

²⁾ A. 366, 110 [1909].

zum Sieden erhitzt, bis die Krystalle des Nitrokörpers verschwunden sind und sich an seiner Stelle fast farblose Nadeln ausgeschieden haben. Man saugt sie nach dem Abkühlen ab, dampft das Filtrat zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbad ein, verdünnt den Rückstand mit Salzsäure und saugt diese Ausscheidung ebenfalls ab. Die vereinigten Krystallisationen wäscht man mit 10-prozentiger Salzsäure, löst in der eben ausreichenden Menge siedenden, vorher ausgekochten Wassers, filtriert und versetzt mit ziemlich viel konzentrierter Salzsäure, wodurch das zinnfreie Chlorhydrat so gut wie vollständig in schwach rosa gefärbten Nadelchen auskrystallisiert. Es ist in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure wenig löslich; siedendes Wasser löst ziemlich viel, jedoch oxydiert sich diese Lösung ziemlich schnell und wird trüb violett, schließlich bildet sich ein Niederschlag eines Oxydationsproduktes, wahrscheinlich ein Amino-phenazoxon. Zur Analyse wurde aus dem Chlorhydrat das Monacetyl-derivat



dargestellt.

1 g Chlorhydrat wurde mit 1 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade vorsichtig unter Umschütteln erwärmt, bis die Partikelchen des Salzes verschwunden waren. Dann versetzte man portionsweise mit Wasser, bis der hellgraue, krystallinische Niederschlag des Acetylderivats nicht mehr zunahm, saugte ab, wusch mit Wasser und krystallisierte aus Alkohol. Man erhielt so farblose, glänzende Nadeln, welche gegen 197° unter Zersetzung schmolzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig besonders in der Wärme gut löslich waren. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66.
Gef. » 69.44, » 5.19, » 11.39.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid entsteht zuerst Acetaminophenazoxonium, welches indessen sehr unbeständig ist und sich äußerst schnell durch weitere Oxydation in ein Gemisch zweier Acetaminophenazoxone verwandelt. Von diesen ist später noch die Rede.

Salze des 1-Amino-phenazoxoniums. (Siehe Formel II der Einleitung.)

Das Chlorid wurde nach folgendem Verfahren erhalten: Je 0.5 g Aminophenazoxin-chlorhydrat wurden in möglichst wenig ausgekochtem Wasser siedend gelöst und die Lösung schnell unter Schütteln abgekühlt, wobei man einen Brei sehr kleiner Krystalle erhält. Auf Zu-

satz der nötigen Menge kalter, konzentrierter Eisenchloridlösung lösen sie sich fast momentan mit dunkelgrüner Farbe auf. Man sättigt die grüne Lösung sofort mit gepulvertem, chemisch reinem Chlornatrium, wodurch das Chlorid des Farbstoffs bald ziemlich vollständig in Gestalt kleiner, grünschwärzer, glitzernder Kryställchen ausgesalzen wird. Sie werden abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Frisch dargestellt, löst sich dieses Salz in reinem Wasser von Zimmertemperatur anfangs unverändert mit schön grüner Farbe auf. Nach wenigen Minuten, viel schneller in der Wärme, tritt Zersetzung unter Ausscheidung eines violettbraunen, flockigen Niederschlags ein. Enthält die wäßrige Lösung viel Chlor-Ionen in Form von Kochsalz oder Salzsäure, so ist sie haltbarer, immerhin nicht länger als einige Stunden. Auch die rein grüne, alkoholische Lösung zersetzt sich rasch und wird mißfarbig.

Die Lösung des Chlorids in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist violettrot, ähnlich wie Phenazoniumlösung, gefärbt und wird auf Zusatz von viel Eis grün.

Das Nitrat ist etwas schwerer löslich und daher leichter darzustellen als das Chlorid. Es fällt sehr vollständig auf Zusatz der genügenden Menge festen Natronsalpeters zur frisch oxydierten, kalt gehaltenen Lösung des Chlorids in Gestalt glänzender, schwarzgrüner Nadelchen aus. Sie werden abgesaugt, mit sehr verdünnter Salpeterlösung gewaschen und sofort auf Tonteller und in den Exsiccator gebracht. Im trocknen Zustande scheint dieses Salz längere Zeit unverändert haltbar zu sein. Es wurde zur Darstellung des Chloroplatinats benutzt, welches wie folgt erhalten wurde.

0.5 g Nitrat wurden in kaltem, mit einem Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser unter Schütteln gelöst und diese Lösung in eine hinreichende Menge Platinchlorwasserstoff hineinfltriert. Das Doppelsalz scheidet sich sofort in blauglänzenden, fast schwarzen Kryställchen aus, welche abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wurden. Es ist in kaltem Wasser, mit grüner Farbe merklich löslich. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

$(C_{12}H_9N_2OCl)_2PtCl_4$. Ber. C 35.91, H 2.24, N 6.98, Pt 24.31.

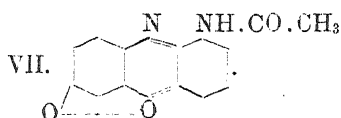
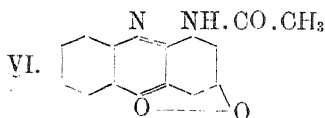
Gef. » 35.66, » 2.47, » 7.20, » 24.55.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieses Salz orangerot, offenbar unter Veränderung. Auf Zusatz von Eis erscheint erst eine gelbgrüne und dann eine bläulichgrüne Nuance.

Das Bromid gleicht dem Chlorid, ist jedoch schwerer löslich. Es wird durch Aussalzen der frisch oxydierten Lösung mit festem Bromnatrium erhalten. Auch dieses Salz gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine von Zersetzung herrührende Farbreaktion, offenbar bewirkt durch in Freiheit gesetztes Brom.

Das Jodid, durch Fällen mit Jodkaliumlösung erhalten, bildet in Wasser fast unlösliche, dunkelgrüne, mikroskopische Kryställchen.

Acetamino-phenazoxone,



Versetzt man die alkoholische Lösung des 1-Acetamino-phenazoxins mit konzentrierter wäßriger Eisenchloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkelbraunrot infolge Bildung des entsprechenden Oxoniumsalzes. Innerhalb einiger Minuten erscheint dann eine blutrote Farbe. Ist die Lösung genügend konzentriert, so beginnt bald eine Krystallisation glänzend roter Nadeln. Da die Substanz in Wasser nicht unlöslich ist, so bleibt ein Teil gelöst und kann durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Durch Fraktionieren aus siedendem Wasser kann das Produkt in zwei Substanzen zerlegt werden. Die ersten Extrakte geben beim Erkalten eine reichliche Krystallisation flacher, gelblichroter Nadeln, während die folgenden zunächst fast nichts ausscheiden, auch wenn sie in der Hitze völlig gesättigt sind. Durch Eindampfen erhält man dann den zweiten Körper in Gestalt glitzernder, dunkelroter Körnchen. Beide, Nadeln wie Körnchen, schmelzen unter Zersetzung unscharf bei ungefähr 215°, zeigen jedoch verschiedene Farbreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure. Die gelblichrote Lösung der Nadeln wird auf Zusatz von wenig Eis braunrot, die ebenfalls gelbrote der Körnchen dagegen schmutzig violett; auf Zusatz von viel Wasser werden dann beide wieder gelbrot. Die Nadeln wurden zur Analyse bei 110° getrocknet, während die Körner bisher infolge von Substanzmangel nicht analysiert werden konnten.

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 66.12, H 3.93.

Gef. » 65.60, » 4.31.

Durch länger fortgesetztes Erwärmen der mit etwas Wasser verdünnten, schwefelsauren Lösungen werden beide Körper verseift. In Anbetracht ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften ist Isomerie indessen kaum zweifelhaft, jedoch läßt sich nicht sagen, welcher von den beiden möglichen Strukturformeln die Nadeln und welcher die Körnchen entsprechen. Daß Azoxone vorliegen, kann jedoch nicht zweifelhaft sein, da das einfachste Azoxon unter denselben Bedingungen aus Phenazoxin erhalten wird¹⁾ und ferner 3-Acetamino-naphthophenazoxin unter ganz gleichen Verhältnissen in 3-Acetamino-phenonaphthazoxon²⁾ verwandelt wird, indem auch hier als Zwischenprodukt die Azoxoniumkörper entstehen.

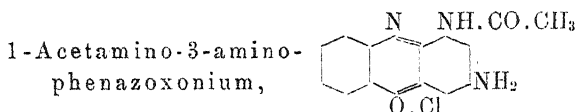
¹⁾ B. 35, 341 [1902].

²⁾ B. 40, 2077 [1907].

Versuche zur Darstellung von 1-Amino-phenazoxonium aus
1,3-Diamino-phenazoxonium.

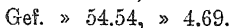
Wir haben in der Einleitung erwähnt, daß die partielle Entazotierung des 1,3-Diamino-phenazoxoniums nicht in gleicher Weise gelingt, wie diejenige des entsprechenden Azonium-Körpers. Der Grund liegt in der großen Unbeständigkeit des Monoamino-Derivats, welches sich hierbei zersetzt.

Wir möchten hier noch einige Beobachtungen mitteilen, die wir in Betreff des Verhaltens des Diamins zu Essigsäureanhydrid gemacht haben.



Übergießt man das trocken gepulverte Chlorid des 1,3-Diamino-phenazoxoniums¹⁾ mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so wird es kaum angegriffen. Setzt man jedoch etwas gepulvertes Chlorzink hinzu und schüttelt um, so geht es unter deutlicher Wärmeentwicklung rasch mit blutroter Farbe in Lösung, indem gleich darauf das Chlorzink-Doppelsalz des Monoacetyl-Derivats in glänzenden, schwarzroten Kryställchen fast völlig auskrystallisiert. Es wird nach 12 Stunden abgesaugt, mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther abgewaschen. Um aus dem Doppelsalz das einfache Chlorid darzustellen, löst man je 1 g in 200 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade, filtriert und versetzt mit viel wäßriger Chlorammonium-Lösung, die mit Ammoniak vorher stark alkalisch gemacht wurde. Hierdurch fällt die Base als voluminöser, gelber Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit ammoniakhaltigem und dann mit reinem Wasser, suspendiert in je 100 ccm Wasser auf je 1 g angewandtes Zinkdoppelsalz und versetzt vorsichtig mit soviel verdünnter Salzsäure, daß diese eben zur Umwandlung in das mit blutroter Farbe in Lösung gehende Chlorid ausreicht. Man erwärmt unter Umrühren kurze Zeit, filtriert, wäscht mit Wasser nach und salzt das Filtrat mit Kochsalz aus. Zur Darstellung größerer Krystalle löst man in heißem Wasser unter Vermeidung des Siedens, filtriert und versetzt noch heiß mit etwas gesättigter, filtrierter Kochsalz-Lösung. Man erhält dann nach dem Abkühlen eine reichliche Krystallisation schwach metallisch grünglänzender, dunkelroter Prismen. Zur Analyse wurden die gepulverten Krystalle bei 110° getrocknet: sie halten bei dieser Temperatur noch 1 Molekül Krystallwasser zurück.

¹⁾ B. 32, 2603 [1899].

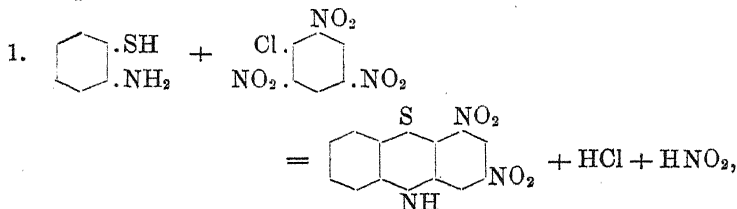

$$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4. \quad \text{Ber. N } 9.17, \text{ Pt } 21.28.$$

Gef. » 9.30, » 21.38.

Lausanne, Org. Lab. d. Universität, 31. August 1911.

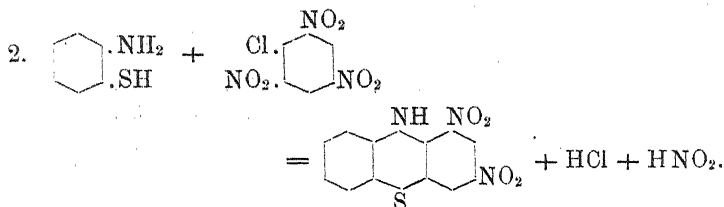
(Eingegangen am 11. Oktober 1911.)

Die HHrn. R. Mitsugi, H. Beyschlag und R. Möhlau²⁾ haben kürzlich die Ansicht ausgesprochen, daß die Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf Pikrylchlorid entsprechend folgender Gleichung verlaufe:

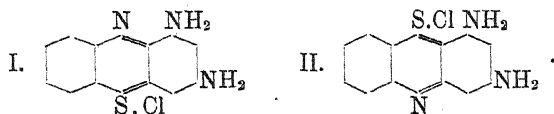


²⁾ B. 43, 927 [1911].

während Kehlmann und Schild¹⁾ früher gefunden hatten, daß diese Reaktion genau entsprechend der Einwirkung von *o*-Aminophenol auf Pikrylchlorid vor sich geht:



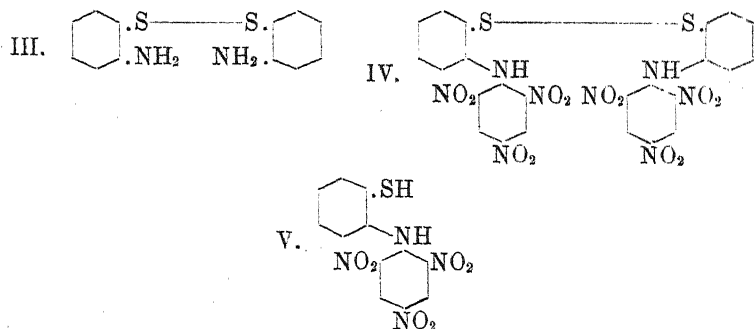
Wäre die Ansicht der erstgenannten Chemiker richtig, so müßte die Formel des 1.3-Diamino-phenazthioniums (Formel I) in diejenige des 2.4-Diamino-phenazthioniums (Formel II) umgewandelt werden.



Durch partielle Entazotierung könnte nur aus ersterer Apothionin, von Bernthsen²⁾ durch Reduktion von Nitro-thiodiphenylamin-sulfoxyd erhalten, gebildet werden.

Wir haben nun den bestimmten Beweis erbracht, daß die Ansicht der genannten drei Chemiker unrichtig und die Formel des 1.3-Dinitro-phenthiazins nach Gleichung 2 richtig ist. Die Versuche, auf welche die Genannten ihre Auffassung gründen, sind demnach revisionsbedürftig.

Pikrylchlorid kondensiert sich mit dem Disulfid des *o*-Amino-thiophenols (Formel III) in normaler Weise unter Bildung des Dipikryl-Derivats (Formel IV). Durch vorsichtige Reduktion



¹⁾ B. 32, 2605 [1899].

²⁾ A. 230, 103.

mit Schwefelnatrium zerfällt letzteres in zwei Moleküle Pikryl-amino-thiophenol, welches gemäß seiner Bildungsweise die Pikryl-Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten muß.

Dieses ist nun durchaus identisch mit dem direkten Einwirkungsprodukt des Pikrylchlorids auf Amino-thiophenol. Infolgedessen sind die daraus durch weitere Umwandlung entstehenden Körper, wie das Dinitro-phenthiazin und das 1.3-Diamino-phenazthionium mit den früher beschriebenen ebenfalls identisch. Im Gegensatz zu der Ansicht von Mitsugi, Beyschlag und Möhlau ist es daher die Amino-Gruppe und nicht die Sulfhydryl-Gruppe des *o*-Amino-thiophenols, welche mit dem Chlor des Pikrylchlorids in Reaktion tritt. Im Besitze von ziemlich viel 1.3-Diamino-phenazthionium haben wir anschließend an vorstehende Untersuchung einige neue Derivate desselben dargestellt.

Experimenteller Teil.

Dipikryl-diamino-diphenyldisulfid (Formel IV).

Eine heiße alkoholische Lösung von 2 Mol. Pikrylchlorid wurde mit 1 Mol. *o*-Diamino-diphenyldisulfid-chlorhydrat¹⁾ und dann unter Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade innerhalb einer Stunde mit 4 Mol. krystallisiertem Natriumacetat portionsweise versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich langsam als orangegelbes, schweres, krystallinisches Pulver aus. Sobald dessen Menge nicht mehr zunimmt, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und saugt ab. Zur Analyse wurde aus siedendem Xylol umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

$C_{21}H_{14}N_8O_{12}S_2$. Ber. C 42.98, H 2.09, N 16.42.

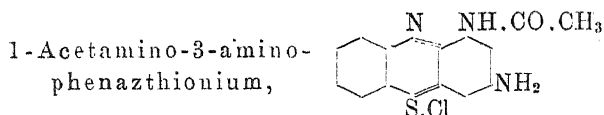
Gef. » 42.34, » 3.00, » 16.95.

1.3-Dinitro-phenthiazin (siehe Gleichung 2 auf S. 3012).

Ein Mol. fein zerriebenes Dipikryl-Derivat wird in Alkohol zum dünnen Brei verteilt und mit zwei Mol. vorher in wenig Alkohol gelöstem krystallisiertem Schwefelnatrium versetzt. Die Masse erstarrt unter Erwärmung zum Krystallbrei von Pikryl-amino-thiophenol-natrium. Auf Zusatz von der nötigen Menge Ätznatron und Erwärmen auf dem Wasserbade wird die anfangs entstandene blutrote Lösung schnell violett und erstarrt dann nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei des Thiazin-Derivats. Dies wurde durch Verdünnen mit Wasser völlig ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich durch genauen Vergleich als völlig identisch

¹⁾ A. W. Hofmann, B. 13, 1230 [1880].

mit dem früher beschriebenen, aus *o*-Amino-thiophenol und Pikrylchlorid direkt erhaltenen Produkt. Auch das daraus durch Reduktion und Oxydation dargestellte 1,3-Diamino-phenazthioniumchlorid war mit dem früher beschriebenen durchaus identisch.



Man kann das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Chlorid monatelang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, ohne daß mehr als Spuren des Monacetyl-Derivats gebildet werden. Setzt man indessen etwas gepulvertes Chlorzink zu und schüttelt um, so ist die Umwandlung in einigen Minuten beendet: das Diamin geht in Lösung, und das Chlorzink-Doppelsalz des Acetyl-Derivats scheidet sich als schweres, violettschwarzes Krystallpulver fast völlig aus. Sobald sich dessen Menge nicht weiter vergrößert, wird abgesaugt, mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther gewaschen. Zur Verwandlung in das Chlorid verfährt man genau wie weiter vorn¹⁾ für die analoge Oxonium-Verbindung angegeben. Aus Alkohol krystallisiert das Salz in langen feinen Nadeln, welche violetten Metallglanz zeigen und in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich sind. Die Lösungen zeigen Dichroismus: in dünner Schicht bei durchfallendem Licht schmutzig-grün, in dicker schön purpurrot in wäßriger, violett in alkoholischer Lösung. Schüttelt man die wäßrige Lösung mit Äther, so bleibt dieser ungefärbt; er färbt sich sehr schwach auf Zusatz von Natriumacetat, stärker auf Zusatz von Alkalicarbonaten, während die wäßrige Schicht immer noch Salz enthält. Ammoniak und Ätznatron fällen die Base völlig als ziegelroten, flockig-krystallinischen Niederschlag, in Äther und Alkohol mit orangeroter Farbe löslich.

Das Nitrat bildet in kaltem Wasser fast unlösliche Nadelchen, das Jodid dunkelgrüne Flocken. In siedendem Wasser lösen sich beide Salze nicht unbeträchtlich.

Das Chloroplatinat fällt als grünschwarzer, fein krystallinischer, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag aus. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

(C₁₄H₁₂N₈SO Cl)₂ Pt Cl₄. Ber. C 35.44, H 2.53, N 8.86, Pt 20.57.
Gef. » 35.41, » 2.61, » 9.18, » 20.55.

¹⁾ Vergl. Kehrmann und Löwy, S. 3010.

Das Bichromat bildet in Wasser unlösliche, dunkelgrüne Flocken, das Aurochlorat einen braunen, unlöslichen, krystallinischen Niederschlag; es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{14}H_{12}N_3SOCl)AuCl_3$. Ber. Au 32.45. Gef. Au 32.16.

Die Base krystallisiert auf Zusatz von etwas Ammoniak zur Lösung des Chlorids in 50-prozentigem Alkohol in ziegelroten, verfilzten Nadelchen, welche in Wasser unlöslich sind, Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung zersetzen. Die Analyse der bei Zimmertemperatur über Natronkalk getrockneten Substanz stimmt nicht genügend auf das normale Anhydrid,

$C_{14}H_{11}N_3SO$. Ber. C 62.45, H 4.09,
Gef. » 62.55, » 4.84,

so daß dessen Vorliegen zweifelhaft bleibt.

Einwirkung von Salpetrigsäure auf 1.3-Diamino-phenazthionium.

Diese Reaktion wurde studiert in der Hoffnung, die in 1 befindliche Aminogruppe durch Diazotieren und Behandeln mit Alkohol entfernen und so zum lange bekannten 3-Amino-phenazthionium gelangen zu können. Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung, da die Einwirkung in unerwarteter Weise verläuft.

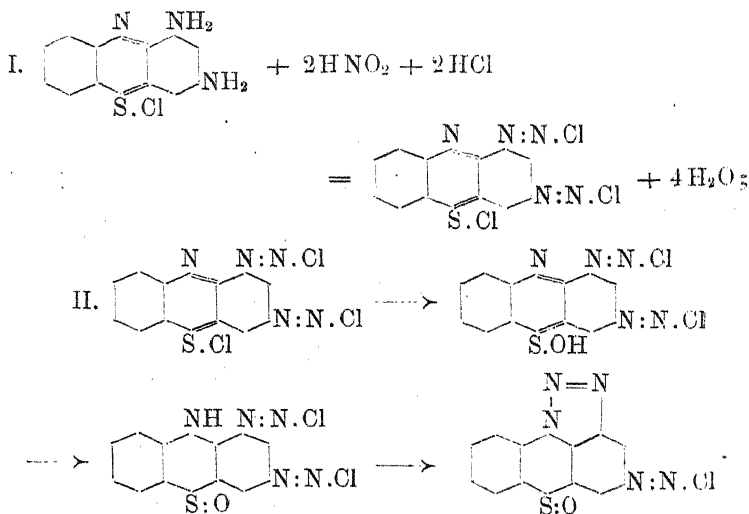
2 g Farbstoff in Form des Chlorids wurden in der eben ausreichenden Menge eines Gemisches von 2 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser unter Kühlen mit Eis gelöst und tropfenweise unter Rühren so lange mit wäßriger 10-prozentiger Natriumnitrit-Lösung versetzt, bis keine Farbenveränderung mehr eintrat und der Geruch nach Salpetrigsäure deutlich wurde. Dann wurde in das doppelte Volumen kalten Alkohols gegossen und einige Stunden im Eis stehen gelassen, wobei sich schwarze, krystallinische Krusten ausschieden. Diese lösten sich nach dem Absaugen in lauwarmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure unter Hinterlassung eines schwarzen, unlöslichen Pulvers mit rotbrauner Farbe größtenteils auf.

Starkes Erhitzen muß hierbei vermieden werden, da sonst unter Gasentwicklung Zersetzung eintritt.

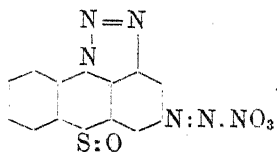
Die braune Lösung wurde mit festem Natriumnitrat ausgesalzen und diese Operationen des Auflörens in lauem angesäuertem Wasser, Filtrierens und Aussalzens nochmals wiederholt.

Das so erhaltene Nitrat des neuen Körpers bildet braungelbe, in kaltem Wasser schwer, in lauwarmem leichter mit orangegelber Farbe lösliche Nadelchen. Erhitzt man die Lösung zum Sieden, so trübt sie sich unter Gasentwicklung und Ausscheidung eines dunkelroten,

schweren, flockigen Niederschlags. Bei einem Versuch, das trockne Salz zu zerreiben, verpuffte es unter Feuererscheinung mit ziemlicher Heftigkeit. Daß, wie hiernach erwartet werden konnte, eine Diazoverbindung vorlag, wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt, welche aber zugleich ergab, daß zwischen einer diazotierten Aminogruppe und einer anderen Stelle des Moleküls eine Ringschließung eingetreten war. Nimmt man an, daß, wie es aus bekannten Analogiegründen wahrscheinlich ist, die Umwandlung beider Amino-Gruppen in Diazo-Gruppen mit einer Isomerisation der Azthionium-Form in die Sulfoxyd-Form verbunden sei, so versteht man leicht die nachstehenden Gleichungen und Umformungen:



Dem gelben Nitrat würde also die folgende Formel zukommen:



mit welcher seine Eigenschaften übereinstimmen.

Das Platin-Doppelsalz wurde durch Hineinfiltrieren einer frisch bereiteten lauwarmen Lösung des Nitrats in überschüssige verdünnte Platinchlorwasserstoffsäure erhalten. Es bildet ein schweres, in Wasser fast unlösliches, orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches bei 110° getrocknet werden konnte, ohne zu explodieren.

(C₁₂H₆N₅SOCl)₂PtCl₄. Ber. N 14.83, Pt 20.65.

Gef. » 14.17, » 21.08.

Einwirkung siedenden Wassers auf das gelbe Nitrat.

Je 0.5 g Nitrat werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von einer Spur verdünnter Schwefelsäure gelöst und, wenn nötig, filtriert. Erhitzt man nun zum Sieden, so beginnt bei ungefähr 80° eine deutliche Gasentwicklung, die bei 100° ziemlich heftig wird; die Lösung trübt sich und scheidet unter Entfärbung einen braunroten, schweren, flockigen Niederschlag aus, welcher nach beendeter Reaktion abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Da alle Versuche, die Substanz durch Umlösen in besser krystallisiertem Zustande zu erhalten, scheiterten, so wurde sie nach dem Trocknen bei 110° direkt analysiert.

$C_{12}H_7N_3SO$. Ber. C 59.75, H 2.90, N 17.42.

Gef. » 59.20, » 3.04, » 17.46.

Die neue Substanz entspricht demnach nicht der Formel $C_{12}H_7N_3SO_2$, wie man bei einfachem Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl erwarten müßte, sondern enthält fast ein Atom Sauerstoff weniger. Fragt man sich, welches Sauerstoffatom verloren gegangen sein könnte, so kommt man zum Schluß, daß dieses nur das an Schwefel gebundene der Sulfoxyd-Gruppe sein könnte. Dies hat offenbar oxydierend gewirkt und einen Teil der Substanz in wahrscheinlich wasserlösliche Produkte verwandelt, die durch Auswaschen entfernt wurden.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß wir das Hypothetische in vorstehenden Entwicklungen keineswegs verkennen, und daß weitere Bestätigungen erwünscht bleiben.

Versuche, aus dem weiter vorn beschriebenen 1-Acetamino-3-amino-phenazthionium die in 3 befindliche Aminogruppe durch Diazotieren zu entfernen, haben nicht zum Ziel geführt, weil weitgehende Zersetzung der Diazoverbindung nicht zu vermeiden war. Wir werden daher versuchen, das 1-Amino-phenazthionium¹⁾ aus *o*-Aminothiophenol und 1.2.6-Dinitrochlorbenzol in entsprechender Weise darzustellen wie das 1-Amino-phenazoxonium.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität, 8. Oktober 1911.

¹⁾ Frl. Nossenko ist mit Versuchen hierüber beschäftigt.

397. Otto Diels und Paul Fritzsche: Zur Kenntnis der Azodicarbonsäureester.

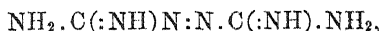
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Die Versuche, aus dem von Curtius und Heidenreich¹⁾ entdeckten Azo-dicarbonsäure-ester,



das Diimid NH:NH zu gewinnen, verliefen ebenso resultatlos wie die Bemühungen J. Thieles²⁾, der das Azo-dicarbon-amidin,



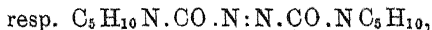
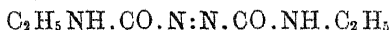
sowie das Azo-dicarbon-amid,



und endlich die Salze der Azo-dicarbonsäure für die Synthese derselben, interessanten Stickstoffwasserstoffverbindung zu verwerten suchte.

Die vorliegende Untersuchung, die ursprünglich das Ziel hatte, für die Existenz- resp. Nichtexistenzmöglichkeit des Diimids neues Material beizubringen, nahm ihren Ausgang wiederum vom Azo-dicarbonsäure-ester.

Interessant und eigenartig ist sein Verhalten gegen organische Amine: Während er nämlich mit Äthylamin und Piperidin in normaler Reaktion die entsprechenden Amide der Azodicarbonsäure,



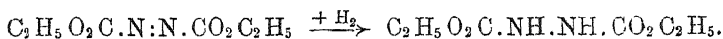
liefert, zeigt er gegenüber Anilin und Dimethylanilin ein völlig anderes Verhalten. Beim Zusammenbringen des Azoesters mit diesen beiden Basen beobachtet man augenblicklich die Entstehung tief dunkelbrauner Lösungen, die sich allmählich aufhellen und farblose, krystallinische Substanzen abscheiden. Die letzteren stellen nach dem Ergebnis der Analyse Additionsprodukte aus 1 Mol. des Azoesters mit 1 Mol. der betreffenden Amine dar. Ihre Konstitution haben wir bisher nicht sicher aufklären können, doch scheint es so, als wenn in den zunächst entstehenden braunen Lösungen salzartige Verbindungen des Azoesters vorliegen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erwärmen in die soeben erwähnten Additionsprodukte übergehen. Diese dürften nicht mehr dem Azo-, sondern

¹⁾ J. pr. [2] 52, 476 [1894]. B. 27, 774 [1894].

²⁾ A. 270, 41; 271, 127 [1892].

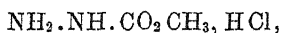
dem Hydrazotypus entsprechen, weil sie farblos sind und sich ziemlich leicht unter Abscheidung der entsprechenden Menge des Hydrazoesters zersetzen.

Überhaupt gibt der Azoester bei allen Versuchen eine sehr ausgesprochene Neigung zu erkennen, unter Wasserstoff-Aufnahme in den Hydrazoester überzugehen:



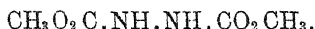
Man kann ihn infolgedessen als mildes Oxydationsmittel betrachten und als solches hier und da mit Vorteil verwenden. So lassen sich z. B. die zweiwertigen Phenole damit oxydieren. Hydrochinon wird glatt in Chinon verwandelt, und auch Brenzcatechin und Resorcin werden lebhaft angegriffen, doch konnten in den letzteren beiden Fällen einheitliche Oxydationsprodukte bis jetzt noch nicht gefaßt werden.

Um die Untersuchung auf eine breitere Basis zu stellen, sollte auch der bisher noch unbekannte Azo-dicarbon säure-dimethylester näher studiert werden. Versucht man ihn nach der für den Äthylester ausgearbeiteten Vorschrift von Curtius und Heidenreich aus Hydrazinhydrat und Chlorkohlensäure-methylester darzustellen, so entsteht als Hauptreaktionsprodukt das Chlorhydrat des Hydrazin-monocarbon säure-methylesters,

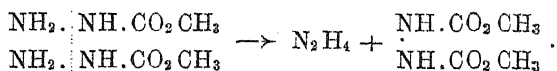


aus dem man den freien Ester ohne Schwierigkeit gewinnen kann.

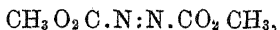
Wird der letztere nochmals mit Chlorkohlensäure-methylester zur Umsetzung gebracht, so erhält man den Hydrazo-dicarbon säure-methylester,



der außerdem noch in einer sehr eigentümlichen Reaktion aus dem soeben erwähnten Chlorhydrat des Monoesters entstehen kann. Behandelt man nämlich dieses in der Wärme mit Alkali, so wird unter Spaltung des Moleküls und darauf folgender Wiedervereinigung zweier Komplexe der Hydrazoester gebildet:



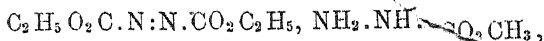
Aus ihm kann man ganz analog wie bei der entsprechenden Äthylverbindung den Azo-methylester,



darstellen, der sich weder im Aussehen, noch in seinen Eigenschaften vom Äthylester wesentlich zu unterscheiden scheint.

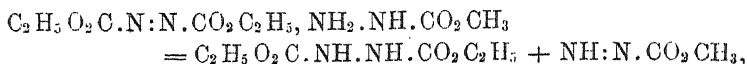
Schließlich wurde noch das Verhalten des Azodicarbonsäure-äthylesters gegen den Hydrazo-dicarbon-säure-methylester geprüft.

Auch in diesem Falle entsteht ein Additionsprodukt von der Art der oben erwähnten,



das allerdings nicht in krystallinischem Zustande erhalten wurde.

Es zerfällt mit Leichtigkeit unter Bildung der entsprechenden Menge von Hydrazo-dicarbon-säure-ester und anderer Produkte. Über die Natur der letzteren können wir vorläufig keine bindenden Angaben machen; wir haben aber Grund, eine Spaltung im Sinne der Gleichung:



also unter Bildung eines monoacylierten Diimids für nicht unwahrscheinlich zu halten.

Wir hoffen, alsbald nähere Angaben hierüber machen zu können.

Azo-dicarbon-säure-diäthylester, $[\text{:N.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$.

Zur Gewinnung von größeren Mengen Azodicarbonsäure-diäthylester und des entsprechenden Hydrazoesters wurde nach der Darstellungsmethode von Curtius und Heidenreich¹⁾ gearbeitet. Doch wurde zur Oxydation von 30 g Hydrazo-dicarbon-säure-diäthylester an rauchender Salpetersäure nicht $\frac{1}{10}$, sondern $\frac{1}{5}$ Volumen der zum Lösen des Hydrazoesters nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) angewendet und die Oxydation nach der Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten noch genau $1\frac{1}{2}$ Stdn. fortgesetzt. Auf diese Weise lassen sich aus 30 g Hydrazoester 24—26 g ganz reiner Azoester gewinnen, während nach der alten Methode stets nur 12—15 g eines noch nicht völlig reinen Produktes entstehen.

Azo-dicarbon-dipiperidid, $\text{H}_{10}\text{C}_5\text{N.OO.N:N.CO.NC}_5\text{H}_{10}$.

Zu einer Lösung von 8 g Azoester in 5 ccm Petroläther werden unter Kühlung durch eine Kältemischung 8 g (2 Mol.) Piperidin tropfenweise hinzugegeben, wobei sich schon nach wenigen Augenblicken gelbe Krystalle abzuscheiden beginnen und das Gemisch allmählich zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Ist alles Piperidin hinzugefügt, so läßt man noch einige Stunden zur Vervollständigung der Reaktion stehen, saugt den Niederschlag auf der Nutsche ab, wäscht mit Petroläther nach, bis der Geruch nach Piperidin vollkom-

¹⁾ J. pr. [2] 52, 476 ff.

men verschwunden ist, und krystallisiert den Rückstand aus wenig siedendem Methylalkohol um. Hierbei scheidet sich der Azokörper in schönen, dicken, goldgelben Prismen ab.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 8 g (69 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1512 g Sbst.: 0.3125 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.1531 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1878 g Sbst.: 35.5 ccm N (16°, 736 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 57.14, H 7.94, N 22.22.
Gef. » 56.37, 56.85, » 7.27, 7.89, » 21.92.

Die Verbindung schmilzt bei 134–135° unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol und Äther.

Additionsprodukte des Azo-dicarbonssäure-diäthylesters mit Anilin und Dimethylanilin.

4 g vollkommen reiner Azoester werden mit 2.14 g (1 Mol.) Anilin in einem Reagensglase gemischt und an einem kühlen Platze 24 Stdn. sich selbst überlassen. Die anfangs dünnflüssige, rotbraune Flüssigkeit erstarrt unter lebhafter Erwärmung allmählich zu einer zähflüssigen Masse, die, mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure unter Eiskühlung 1–2 Stdn. behandelt, sich in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt, der auf der Nutsche scharf abgesaugt, auf Ton getrocknet und durch 2–3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form kleiner, farbloser Blättchen und Prismen erhalten wird.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3 g, an reinem Produkt jedoch nur ca. 1 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1647 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0934 g H_2O . — 0.1561 g Sbst.: 21.75 ccm N (17.5°, 742 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 53.93, H 6.37, N 15.73.
Gef. » 53.85, » 6.34, » 15.98.

Die Verbindung schmilzt bei 138°; sie ist unlöslich in absolutem Äther, Petroläther und 50-proz. Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, leicht löslich in Äthylalkohol und Chloroform.

Analog verläuft der Versuch mit 4 g Azoester und 2.78 g (1 Mol.) Dimethylanilin. Er führt zu einer hellgelben, festen Masse, die, mit 10 ccm eiskalter 50-proz. Essigsäure verrieben, einen weißen Krystallbrei liefert, der auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig eiskalter 50-proz. Essigsäure gewaschen, auf Ton getrocknet und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus sehr wenig heißem Benzol in mikroskopisch kleinen Krystallen erhalten wird.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 3 g, an reinem Produkt nur 1.5 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1980 g Sbst.: 0.4130 g CO_2 , 0.1255 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 18.8 ccm N (17.5°, 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 56.95, H 7.12, N 14.24.

Gef. » 56.89, » 7.09, » 14.23.

Der Körper schmilzt bei 75—76°. Er ist unlöslich in kaltem Wasser und kalter 50-proz. Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol und Äther.

Oxydation von Hydrochinon zu Chinon durch Azo-dicarbonsäure-diäthylester.

0.25 g Hydrochinon werden in einem Reagensglase mit 0.6 g (etwas mehr als 1 Mol.) Azoester gut gemischt und auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach wenigen Minuten bilden sich grünschwarze Krystalle von »Chinhydrone«, die jedoch bald infolge weiterer Oxydation zu Chinon wieder verschwinden.

Sobald nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde die Oxydation beendet ist, wird das in der Kälte zu einem dicken Krystallbrei erstarrte Gemisch mit 3 ccm absolutem Äther behandelt. Hierbei geht das leicht lösliche *p*-Chinon vollkommen in Lösung, während der gleichzeitig entstandene, schwer lösliche Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester zurückbleibt. Aus dem ätherischen Filtrat scheidet sich beim Verdunsten des Äthers das Chinon in schönen, goldgelben Krystallen ab, die durch Abpressen auf Ton von dem anhaftenden, im Überschuß vorhandenen Azoester befreit werden. Die Ausbeute an Chinon beträgt 0.24 g, an Hydrazoester 0.4 g. Es zeigt sich also, daß bei Anwendung eines Überschusses von Azoester das angewandte Hydrochinon quantitativ zum Chinon oxydiert wird. Läßt man dagegen in ziemlich verdünnter, ätherischer Lösung Hydrochinon und Azoester auf einander einwirken, so scheidet sich nach einigen Stunden das »Chinhydrone« in prachtvoll ausgebildeten, grünschwarzen Krystallen aus.

Hydrazin-carbonsäure-methylester, $\text{H}_2\text{N.NH.COOCH}_3$.

Zu einer Lösung von 25 g Chlorkohlensäuremethylester in 75 ccm Methylalkohol läßt man unter Eiskühlung und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 12 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Methylalkohol ziemlich schnell hinzutropfen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt sich Hydrazinchlorhydrat abzuscheiden, während das gleichzeitig entstehende Hydrazin-carbonsäure-methylester-

Chlorhydrat in Lösung bleibt. Ist alles Hydrazin zugetropft, so läßt man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann ab und dampft das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein. Die zurückbleibende Krystallmasse (20 g) wird aus 50 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung in Form irisierender, farbloser Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt 9–10 g. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrates auf etwa 10 ccm scheiden sich beim Abkühlen abermals 5 g reinen salzsauren Hydrazinesters ab. Die Gesamtausbeute beträgt also 14–15 g (49 % der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1675 g Sbst.: 0.1162 g CO_2 , 0.0812 g H_2O . — 0.0880 g Sbst.: 17.4 ccm N (17° , 726 mm). — 0.0768 g Sbst.: 6.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 18.98, H 5.54, N 22.15, Cl 28.04.

Gef. » 18.92, » 5.42, » 22.23, » 28.15.

Das Salz schmilzt bei 160° ; es zeigt in wäßriger Lösung stark saure Reaktion und ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Die freie Base wird erhalten, wenn man 2.25 g festes Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser löst und die gut gekühlte Lauge in einer Portion zu 5 g feingepulvertem salzsaurem Hydrazin-carbonsäure-methylester zufügt. Das hierbei entstehende Gemisch von Kaliumchlorid und Hydrazin-carbonsäure-methylester wird sofort mit 150 ccm absolutem Äther $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt. Nach dem Abgießen der ätherischen Lösung wird das Ausschütteln noch zweimal mit je 150 ccm absolutem Äther wiederholt, bis alles Wasser von dem Äther aufgenommen ist und das anfangs schmierig-ölige Kaliumchlorid pulverig zu Boden sinkt. Dann vereinigt man die ätherischen Extrakte, destilliert den Äther bis auf 20 ccm ab und dunstet den Rest des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur ein. Hierbei scheidet sich auf Zusatz einiger Impfkristalle der Ester in prachtvollen, oft zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Zur nochmaligen Reinigung kann das Produkt leicht aus viel Äther oder Benzol umkrystallisiert werden. Auch gelingt es, den Ester im Vakuum unter 12 mm Druck bei 108° unzersetzt zu destillieren, wobei das farblose Destillat in der Vorlage sofort zu langen, dicken Prismen erstarrt. Schließlich läßt sich der Ester bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade sublimieren.

Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt 3.3 g (92 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1894 g Sbst.: 0.1863 g CO₂, 0.1153 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 32.0 ccm N (16°, 759 mm).

C₂H₆O₂N₂. Ber. C 26.67, H 6.67, N 31.11.

Gef. » 26.83, » 6.81, » 30.89.

Der Ester schmilzt bei 63° und zeigt in wäßriger Lösung ganz schwach alkalische Reaktion. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol, schwer in absolutem Äther und Benzol und ist fast unlöslich in Petroläther.

Benzalhydrazin-carbonsäure-methylester,



1.5 g salzsaurer Hydrazin-carbonsäure-methylester werden in 10 ccm Wasser gelöst, die stark sauer reagierende Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge genau neutralisiert und diese Lösung mit 1.3 g (1 Mol.) Benzaldehyd geschüttelt. Hierbei scheidet sich die Benzalverbindung sofort als dicker, weißer Krystallbrei ab, der nach $\frac{1}{4}$ Stunde abgesaugt, über Phosphorpentoxyd getrocknet wird und aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in sehr schön ausgebildeten, langen, dicken, farblosen Prismen auskrystallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1195 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 748 mm).

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. » 60.55, » 5.67, » 15.66.

Die Verbindung schmilzt bei 146°; sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und verdünntem Alkohol, ganz unlöslich in kaltem Wasser.

Semicarbazid-monocarbonsäure-methylester,



4 g Hydrazin-carbonsäure-methylester-Chlorhydrat werden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von 2.6 g Kaliumcyanat in 5 ccm Wasser hinzugefügt. Man beobachtet eine schwache Gasentwicklung, wahrscheinlich von Stickstoff infolge teilweiser Zersetzung des Esters. Die wäßrige Lösung wird im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und das alkoholische Filtrat im Vakuum eingedunstet. Hierbei scheidet sich das Harnstoffderivat in kleinen, farblosen Krystallen ab, die zur vollkommenen Reinigung noch einmal aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Ausbeute beträgt 3.5 g (83 % der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1629 g Sbst.: 0.1611 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 29.9 ccm N (17°, 727 mm).

C₃H₇O₃N₃. Ber. C 27.07, H 5.26, N 31.58.

Gef. » 26.97, » 5.22, » 31.55.

Die Verbindung schmilzt bei 169—170°; sie ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol und Äther.

Hydrazodicarbonsäure-dimethylester, (NH.COOC₂H₅)₂.

1. Aus Hydrazin-carbonsäure-methylester und Chlorkohlensäure-methylester. 1 g Hydrazin-carbonsäure-methylester wird in 100 ccm absolutem Äther gelöst und hierzu tropfenweise eine Lösung von 1 g Chlorkohlensäure-methylester in 10 ccm absolutem Äther gegeben. Jeder Tropfen verursacht eine Fällung von salzsaurem Hydrazin-carbonester, während der sich gleichzeitig bildende Hydrazoester in Lösung bleibt. Nach einstündigem Stehen wird vom Niederschlage abfiltriert und das Filtrat auf 10 ccm eingedampft, wobei sich der Hydrazo-dicarbonsäure-dimethylester sofort in schönen, farblosen Prismen abscheidet. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus absolutem Äther oder sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 0.8 g (97 % der Theorie). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1452 g Sbst.: 0.1733 g CO₂, 0.0693 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 27.0 ccm N (15°, 760 mm).

C₄H₈O₄N₂. Ber. C 32.43, H 5.41, N 18.92.

Gef. » 32.55, » 5.34, » 19.07.

Der Ester schmilzt bei 131°; er ist außerordentlich beständig, wird selbst von starken Säuren und Basen nicht angegriffen, verhält sich überhaupt im allgemeinen wie der entsprechende Äthylester, krystallisiert offenbar in derselben Krystallform, zeigt jedoch in seinen Löslichkeitsverhältnissen starke Abweichungen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

2. Aus salzsaurem Hydrazin-carbonsäure-methylester und Kaliumhydroxyd. 1.8 g festes Kaliumhydroxyd werden in 10 ccm Wasser gelöst und in die noch warme Lauge 4 g fein gepulvertes Hydrazinester-Chlorhydrat in kleinen Portionen eingetragen. Das Salz löst sich unter schwacher Gasentwicklung, wahrscheinlich

unter teilweiser sekundärer Bildung von Ammoniak, wie aus dem Geruch zu schließen ist. Die wäßrige Lösung wird im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd zur Trockne eingedunstet, der Rückstand fünf- bis sechsmal mit heißem, absolutem Äther extrahiert, da der Ester nur schwer in Äther löslich ist, und die ätherischen Filtrate stark eingedunstet. Hierbei scheidet sich der Hydrazoester kristallinisch ab. Die Ausbeute beträgt etwa 2.5 g, doch ist das Produkt mit geringen Mengen Hydrazinester verunreinigt, von denen es sich nur schwer trennen läßt.

Die erste genannte Darstellungsmethode ist daher vorzuziehen.

Azodicarbonsäure-dimethylester, $(:N.COOCH_3)_2$.

2 g Hydrazo-dicarbonsäure-dimethylester werden in 2 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) gelöst und unter Eiskühlung 4 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Die anfangs tiefgelbe Lösung beginnt sich allmählich unter Entwicklung von Stickoxyden tieforange zu färben, und nach $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird jetzt mit eiskaltem Wasser verdünnt, bis das Oxydationsprodukt zu Boden sinkt, der Ester mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, die letzten Spuren der Salpetersäure mit etwas Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther im Vakuum abgedunstet und das rückständige orangegelbe Öl im Vakuum bei 96° unter 25 mm Druck destilliert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1343 g Sbst.: 0.1624 g CO_2 , 0.0485 g H_2O . — 0.0637 g Sbst.: 10.6 ccm N (18° , 739 mm).

$C_4H_6O_4N_2$. Ber. C 32.88, H 4.11, N 19.18.

Gef. » 32.98, » 4.04, » 18.98.

Das leicht bewegliche Öl verhält sich wie der entsprechende Äthylester: Es riecht stechend, bildet mit konzentrierten Alkalien gelbe Salze, ebenso mit Piperidin das oben beschriebene Azodicarbon-dipiperidid. Im allgemeinen scheint es jedoch so, als ob die Reaktionen weniger heftig vor sich gehen.

Additionsprodukt des Azo-dicarbonsäure-diäthylesters mit Hydrazin-carbonsäure-methylester.

2 g ganz reiner Hydrazin-carbonsäure-methylester werden in 5 ccm frisch destilliertem Benzol gelöst und mit 3.88 g (genau 1 Mol.) Azoester am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, wobei allmählich unter schwacher Gasentwicklung vollkommene Entfärbung eintritt. Dann läßt man 1 Stunde im Vakuumexsiccator über

Phosphorpentoxyd erkalten, wobei sich eine größere Menge Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester abscheidet. Von diesem Niederschlage wird möglichst schnell abfiltriert und das Filtrat unter stark vermindertem Druck eingedunstet. Das zurückbleibende, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, dickflüssige Öl mußte sofort der Analyse unterworfen werden, da es sich bereits nach kurzer Zeit zersetzte und eine Reinigung durch Lösungsmittel oder eine Destillation sogar unter einem Druck von 0.4 mm nicht möglich war.

0.1877 g Sbst.: 0.2657 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 22.4 ccm N (20°, 748 mm).

C₈H₁₆O₆N₄. Ber. C 36.36, H 6.06, N 21.21.

Gef. » 38.61, » 6.06, » 21.17.

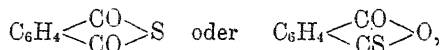
Schon nach wenigen Stunden beginnt sich das Öl an der Luft unter Entwicklung kleiner Gasbläschen zu zersetzen; auch im zugschmolzenen Rohre tritt nach wenigen Tagen Zersetzung ein, was an der Abscheidung von Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester zu erkennen ist. Bei der Behandlung mit konzentrierter Kalilauge erfolgt sofort eine stürmische Gasentwicklung unter intensiv rotgelber Färbung der Lauge, vielleicht infolge Bildung des unbeständigen Kaliumsalzes der freien Azo-monocarbonsäure oder infolge Bildung des Kaliumsalzes des Additionsproduktes. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab, der, auf Ton gepreßt und nach dem Trocknen aus heißem Wasser umkrystallisiert, sich als Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester erweist.

398. Arnold Reissert und Hermann Holle: Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate der Phthalsäure.

[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Von einfacheren schwefelhaltigen Abkömmlingen der Phthalsäure kennt man bisher nur das Thiophthalsäure-anhydrid,

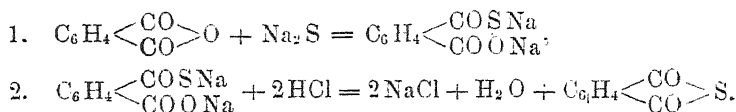


und auch dieses ist bisher nur auf Wegen erhalten worden, welche seine Gewinnung in großer Menge und zu niedrigem Preise ausschließen. Schreder¹⁾ erhielt die Verbindung aus Phthalsäure-diphenylester mittels alkoholischem Kaliumsulfhydrat; auf dieselbe Weise

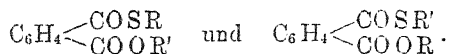
¹⁾ B. 7, 706 [1874].

wurde sie von Graebe und Zschokke¹⁾ aus Phthalylehlorid gewonnen und endlich stellte sie Raymann²⁾ aus Phthalylehlorid und Arsen-trisulfid dar.

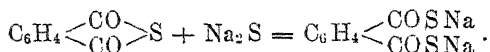
Wie der eine von uns (R.) vor einigen Jahren fand, gelangt man sehr leicht vom Phthalsäureanhydrid aus zu der einfach geschwefelten Verbindung, wenn man das Anhydrid in Schwefelnatriumlösung auflöst und das entstandene Dinatriumsalz der Thiophthalsäure durch Säuren zerlegt, wobei die entstandene freie Thiosäure sogleich in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt:



Von dieser nunmehr leicht in beliebiger Menge herstellbaren Verbindung haben wir einige Derivate dargestellt, die im experimentellen Teil dieser Arbeit näher beschrieben sind. Hier sei nur kurz erwähnt, daß es gelang, durch Aufspaltung des Thioanhydrids mit Natriumalkoholaten und darauffolgende Behandlung der entstandenen Natriumsalze der sauren Thiophthalsäure-ester mit Halogenalkylen zu isomeren Estern der Thiophthalsäure zu gelangen, welche durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden können:

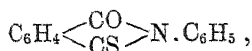


Wird das Thiophthalsäureanhydrid mit Schwefelnatrium in Lösung gebracht, so erhält man das Dinatriumsalz der Dithiophthalsäure:



Die freie Dithiophthalsäure konnte jedoch aus diesem Salz ebenso wenig erhalten werden wie das zweifach geschwefelte Phthalsäureanhydrid, da beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes sofort Schwefelwasserstoffabsplattung und Rückbildung von Thiophthalsäureanhydrid eintritt.

Im Anschluß an diese Versuche mit dem Thioanhydrid der Phthalsäure wurde auch das geschwefelte Phthalanil,



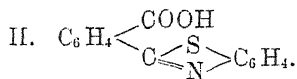
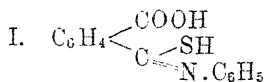
durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phthalanil dargestellt.

In dieser Verbindung läßt sich das Schwefelatom leicht durch die zweiwertigen Reste des Ammoniaks und primärer Aminbasen, sowie

¹⁾ B. 17, 1176 [1884].

²⁾ Bl. [2] 47, 898.

durch die Oximidogruppe ersetzen. Bei der Oxydation mit Ferricyan-
kalium nach dem Verfahren von Jacobson¹⁾ liefert das Thioanil,
oder vielmehr das durch Auflösen in Alkali daraus entstandene Salz
der Thioanilsäure (I), nach dem Ansäuern eine Phenyl-benzthiazol-
carbonsäure der Formel II.



Experimenteller Teil.

Thiophthalsäure-anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{S}$.

Darstellung: 100 g käufliches Phthalsäureanhydrid werden mit 200 g
krystallisiertem Schwefelnatrium im Mörser verrieben, wobei Verflüssigung
eintritt. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt die nötigen-
falls filtrierte Lösung in überschüssige, verdünnte Salzsäure einlaufen. Es
scheidet sich zunächst ein Öl ab, welches wahrscheinlich die freie Thiophthal-
säure ist, das aber fast momentan zum Thioanhydrid erstarrt. Die Reaktion
verläuft niemals quantitativ, es entsteht vielmehr stets unter Abspaltung von
Schwefelwasserstoff und Eintritt von Wasser neben dem Thioanhydrid unge-
schwefelte Phthalsäure. Um diese von dem entstandenen Thioanhydrid zu
trennen, verreibt man die abgeschiedene Krystallmasse mit Sodalösung, bis
diese keine Phthalsäure mehr aufnimmt. Das Ungelöste besteht aus fast reinem
Thiophthalsäure-anhydrid. Ausbeute 76 g = 68½ % der Theorie.

Das aus Benzol oder Alkohol umkrystallisierte Thiophthal-
säure-anhydrid bildet farblose, bei 114° schmelzende Nadeln.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam läßt sich das Thiophthal-
säureanhydrid in Phthalid überführen. Man verfährt dabei folgender-
maßen:

10 g Thiophthalsäure-anhydrid werden fein zerrieben in Wasser suspen-
diert und in der Kälte mit 4 Atomen Natrium, das als 8-prozentiges Amalgam
zur Anwendung kommt, reduziert. Unter fortwährendem Umschütteln kühlt
man mit Wasser, filtriert und säuert das Filtrat vorsichtig an. Durch Soda
wird die entstandene Phthalsäure fortgenommen, das in Natriumcarbonat Un-
lösliche getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 75°.

0.1966 g Sbst.: 0.5153 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₈H₆O₂. Ber. C 71.62, H 4.51.

Gef. » 71.49, » 4.82.

Wenn nicht ausreichend gekühlt wird, geht die Reduktion anscheinend
weiter, während dann ein Teil unangegriffen bleibt. Doch sind diese Neben-
produkte immer tief verfärbt und bleiben schmierig, so daß sie nicht zu rei-
nigen sind.

¹⁾ B. 22, 908 [1889].

Thiophthalsäure-diäthylester, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO } C_2H_5 \\ \text{COS } C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Dieser Ester wird am besten auf folgende Weise dargestellt: 7 g Thiophthalsäure-anhydrid werden in die erkaltete Lösung von 1 g Natrium in 20 g Äthylalkohol feingepulvert vorsichtig unter guter Kühlung eingetragen. Darauf werden, immer noch unter Kühlung, 7 g Äthyljodid zugegeben, wobei Entfärbung der Lösung und Abscheidung von Jodnatrium eintritt. Der Alkohol wird in der Kälte abgedunstet, der Ester mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther verjagt. Das Rohprodukt stößt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck dunkle Dämpfe aus und wird schwarz. Bei 10 mm Druck und ca. 194° gelbt der Ester farblos über, wird aber leicht durch geringe Mengen mitgerissenen Jods gebräunt.

Methylthio-phthalsäure-äthylester, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O } C_2H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{SCH}_3 \end{smallmatrix}$.

1 g Natrium wird in 20 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 7 g fein gepulvertes Thiophthalsäure-anhydrid zugesetzt, danach unter Kühlung 6.4 g Jodmethyl. Der Ester wird mit viel Wasser gefällt, abgehoben und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat zur Analyse zweimal im Vakuum unter 16 mm Druck und bei 209° überdestilliert. Ausbeute: 80 % der Theorie.

0.1740 g Sbst.: 0.3764 g CO_2 , 0.0841 g H_2O . — 0.1905 g Sbst.: 0.2029 g BaSO_4 .

$C_{11}H_{12}O_3S$. Ber. C 58.89, H 5.39, S 14.30.

Gef. » 58.99, » 5.41, » 14.18.

Der Ester ist in reinem Zustande farblos und riecht ausgesprochen nach Knoblauch. Sein spez. Gewicht wurde zu 1.1923 gefunden.

Daß bei dieser Reaktion das zuerst in Gestalt von Natriumäthylat eingeführte Alkyl an den Sauerstoff, das zweite dagegen an den Schwefel tritt, ergibt sich aus dem Resultat der Verseifung, bei welcher neben Phthalsäure Äthylalkohol und Methylmercaptan entstehen. Letzteres wurde in Gestalt des Quecksilbersalzes isoliert. Man verfährt folgendermaßen:

5 g des Esters werden am Rückflußkühler mit alkoholischem Natron erhitzt, bis die Öltropfen verschwunden sind, was sehr rasch der Fall ist. Um Verluste an Mercaptan zu vermeiden, setzt man auf den Kühler ein doppelt gebogenes Rohr auf, das in Natronlauge eintaucht. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen wird das Mercaptan sofort in eine Lösung von überschüssigem Quecksilbercyanid hineindestilliert, wobei sich das Quecksilbermercaptid krystallinisch abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt es bei 173°.

0.1412 g Sbst.: 0.0426 g CO_2 , 0.0302 g H_2O .

$C_2H_5S_2Hg$. Ber. C 8.16, H 2.06.

Gef. » 8.23, » 2.39.

Äthylthio-phthalsäure-methylester, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COOCH_3 \\ \diagdown COSC_2H_5 \end{smallmatrix}$.

1 g Natrium wird in 30 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und in der Kälte 7 g Thiophthalsäure-anhydrid eingetragen; wenn es in Lösung gegangen ist, wird unter Kühlung 7 g Jodäthyl zugesetzt. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie die der vorigen Verbindung. Zur Analyse wird der Ester zweimal im Vakuum destilliert. Ausbeute 75 % der Theorie.

0.1674 g Stbst.: 0.3597 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.1638 g Stbst.: 0.1698 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}O_2S$. Ber. C 58.89, H 5.39, S 14.30.

Gef. » 58.60, » 5.61, » 14.23.

Der Äthylthio-phthalsäure-methylester zeigte denselben Siedepunkt, Geruch und die gleiche Farbe wie sein Isomeres; seine Dichte wurde zu 1.1906 ermittelt.

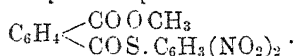
Die oben angegebene Konstitution des Esters ergibt sich aus seiner Spaltung in Phthalsäure, Methylalkohol und Äthylmercaptan, welche in derselben Weise ausgeführt wurde, wie sie oben bei der isomeren Verbindung beschrieben ist. Das Mercaptan wurde auch hier als Quecksilbersalz abgeschieden. Das Quecksilber-äthylmercaptid schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 86° .

0.1543 g Stbst.: 0.0840 g CO_2 , 0.0461 g H_2O .

$C_4H_{10}S_2Hg$. Ber. C 14.90, H 3.13.

Gef. » 14.85, » 3.34.

2.4-Dinitro-phenylthio-phthalsäure-methylester,



Diese Verbindung entsteht neben dem schon bekannten Tetra-nitro-diphenylsulfid¹⁾ bei der Einwirkung von Chlordinitrobenzol auf methyl-thiophthalsäures Natrium, das Einwirkungsprodukt von Natriummethylat auf Thiophthalsäure-anhydrid.

Beim Arbeiten in der Kälte entsteht lediglich das Sulfid; zur Gewinnung des Esters ist es daher erforderlich, die folgenden Versuchsbedingungen genau einzuhalten.

8.2 g Thiophthalsäure-anhydrid werden in die erkaltete Lösung von 1.15 g Natrium in 20 g Methylalkohol eingetragen. Nach dem Erkalten der Reaktionsflüssigkeit werden 10.1 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol, in Methylalkohol gelöst, zugegeben. Dabei tritt Rotfärbung — wahrscheinlich infolge intermediärer Bildung des Natriumsalzes des 2.4-Dinitro-thiophenols — auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich Kochsalz ab. Nun wird eben aufgekocht; dabei hellt sich die Flüssigkeit auf und scheidet beim Erkalten einen gelben, krystallinischen Brei ab. Dieser wird abgesaugt und das Kochsalz

¹⁾ Beilstein und Kurbatow, A. 197, 77.

mit Wasser ausgewaschen. Die beiden Reaktionsprodukte sind ziemlich schwer zu trennen. Zunächst wird mit wenig heißem Benzol der Ester ausgezogen. Das ungelöst bleibende Sulfid wird zur Reinigung nochmals mit Benzol ausgekocht. Das im Benzol kalt Gelöste wird abgesaugt und der Rückstand nach öfterem Auswaschen mit Benzol aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 197°.

0.1842 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0304 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 16.4 ccm N (18.5°, 728 mm). — 0.1026 g Sbst.: 0.0680 g BaSO₄.

C₁₂H₆O₈N₄S. Ber. C 39.32, H 1.65, N 15.33, S 8.75.

Gef. » 39.13, » 1.86, » 15.59, » 9.10.

Der Ester, zu dessen Reindarstellung nur die Anteile verwandt wurden, die beim Auskochen mit wenig Benzol in Lösung gegangen waren, wird zur weiteren Reinigung mit Alkohol ausgekocht und dann nochmals aus Benzol umkrystallisiert, wodurch kleine, gelbe, kompakte Prismen vom Schmp. 121° erhalten werden.

0.1477 g Sbst.: 0.2680 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1092 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 734 mm). — 0.1600 g Sbst.: 0.1064 g BaSO₄.

C₁₅H₁₀O₇N₂S. Ber. C 49.69, H 2.78, N 7.75, S 8.85.

Gef. » 49.49, » 2.99, » 7.76, » 9.13.

Der Ester löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol und Eisessig, weniger in Alkohol. Äther und Methylalkohol, gar nicht in Ligroin und Wasser.

Dithio-phthalsäure-dimethylester, C₆H₄ < $\begin{matrix} \text{COSCH}_3 \\ \text{COSCH}_3 \end{matrix}$.

Durch Schwefelnatrium wird das Thiophthalsäure-anhydrid glatt zum dithio-phthalsäuren Natrium aufgespalten, wenn man es in der Kälte mit diesem in der theoretischen Menge verreibt. Die freie Dithio-phthalsäure ist unbeständig, sie geht sofort unter Schwefelwasserstoffabspaltung wieder in Thiophthalsäure-anhydrid über. Wird dagegen die Lösung des Natriumsalzes der Dithiosäure mit Jodmethyl oder Methylsulfat behandelt, so bildet sich der beständige Dimethylester der Säure. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten nach folgender Vorschrift:

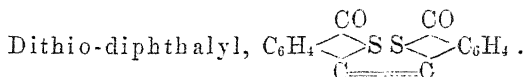
8.2 g Thiophthalsäureanhydrid werden mit 12.5 g krystallisiertem Natriumsulfid bis zur Verflüssigung verrieben, 2 Mol. Dimethylsulfat zugesetzt und geschüttelt, bis sich der Ester abscheidet. Er wird zur Reinigung zweimal aus Benzin umkrystallisiert und so in kleinen, gelbbraunen Blättchen oder Nadelchen vom Schmp. 124° erhalten.

0.1971 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 0.3928 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₂S₂. Ber. C 53.05, H 4.46, S 28.35.

Gef. » 52.80, » 4.14, » 28.57.

Der Ester ist in Chloroform, Äther, Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig leicht, weniger leicht in Benzin löslich. Ganz unlöslich ist er in Ligroin und Wasser. Bei der Verseifung, welche in der bei den Estern der Monothio-phthalsäure beschriebenen Weise vorgenommen wurde, entsteht Methylmercaptan, welches wieder als Quecksilberverbindung identifiziert wurde.



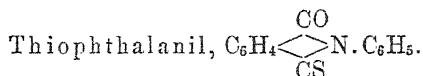
Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Natriumsalz der Dithio-phthalsäure beim Kochen seiner verdünnten wäßrigen Lösung. Es bildet sich dabei, allerdings nur in geringer Menge, das zuerst von Gabriel und Leupold¹⁾ beschriebene Dithio-diphthalyl.

15 g Thiophthalsäure-anhydrid werden mit 25 g käuflichem Schwefelnatrium verrieben. Die Masse verflüssigt sich und färbt sich gelb; nach Verlauf von mehreren Stunden ist sie tief rot geworden. Dann wird verdünnt, filtriert und gekocht. Dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der aus Nitrobenzol in feinen Nadelchen krystallisiert. Das Nitrobenzol wird mit Alkohol ausgewaschen; der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 335° gefunden.

0.1375 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 0.2176 g BaSO₄.

C₁₆H₈O₂S₂. Ber. C 64.82, H 2.72, S 21.65.

Gef. » 64.90, » 2.93, » 21.89.



Zur Darstellung des Phthalanils ist es nicht nötig, molekulare Mengen von Phthalsäure und Anilin zu destillieren, wobei stets eine nicht unbedeutende Verkohlung stattfindet. Es genügt vielmehr, die Reagenzien in einem Rundkolben zu erhitzen, bis ein gleichmäßiges Sieden der ganzen Reaktionsmasse eintritt. Diese wird dann in eine flache Porzellanschale gegossen und noch warm zerkleinert. So werden 95 % der Theorie erhalten. Die Ausbeute ist ebenso gut, wenn man anstatt der Phthalsäure das käufliche Anhydrid verwendet.

Zur Darstellung des Thiophthalanils werden 50 g rohes Phthalanil in 650 g Xylol gelöst und in der Siedehitze 50 g fein gepulvertes Phosphor-pentasulfid zugesetzt. Unter andauerndem Schütteln wird 1½ Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit tief dunkelbraun färbt und ungefähr ¼ des Anils in geschwefeltes Produkt übergeht. Weit besser, bis zu 80 %, ist die Ausbeute, wenn man eine geringe Menge Anilin, das an-

¹⁾ B. 31, 2648 [1898].

scheinend als Schwefel-Überträger wirkt, dem Xylol zusetzt. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit im Kochkolben erkalten, wobei das Phthalanil zum größten Teil auskrystallisiert, während die Thioverbindung fast ganz gelöst bleibt. Nun wird filtriert und mit Xylol nachgewaschen. Der Rückstand wird in genau derselben Weise mit dem schon einmal benutzten Phosphor-pentasulfid nochmals geschwefelt.

Das im kalten Xylol gelöst gebliebene Thiophthalanil wird folgendermaßen aufgearbeitet: Nachdem das Xylol mit Wasserdampf abgetrieben worden ist, wird das rohe Produkt mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge zur Thiophthalanilsäure aufgespalten, indem man am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr auftritt. Dann wird der Alkohol verjagt, von den ausgeschiedenen Verunreinigungen filtriert, mit viel Wasser verdünnt und angesäuert. Die sich halbfest abscheidende Thiophthalanilsäure ist fast farblos. Nun wird zum starken Kochen erhitzt, wobei die Säure unter Wasserverlust in ihr Anhydrid, das intensiv ziegelrot gefärbte Thiophthalanil, übergeht, teilweise jedoch Schwefelwasserstoff verliert. Daneben entsteht aber auch, und zwar schon beim Behandeln mit alkoholischem Natron, durch Anilin- und Schwefelwasserstoff-Abspaltung Phthalsäure. Um diese zu entfernen, filtriert man heiß und wäscht mit heißem Wasser nach. Das Thiophthalanil, das allerdings jetzt noch durch Phthalanil verunreinigt ist, krystallisiert aus Alkohol in rein roten, zentimeterlangen Nadeln. Schmelzpunkt nicht ganz scharf 144° . Doch ist es nicht möglich, die beigemengte ungeschwefelte Verbindung durch Umkrystallisieren zu entfernen, weshalb keine genauen Analysenwerte zu erzielen waren. Die besten waren folgende:

0.1862 g Sbst.: 0.4865 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.1547 g Sbst.: 0.4020 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.1631 g Sbst.: 8 ccm N (14° , 745 mm). — 0.1468 g Sbst.: 0.1325 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONS}$. Ber. C 70.24, H 3.79, N 5.87, S 13.40.

Gef. » 71.26, 70.88, » 4.04, 4.01, » 5.65, » 12.39.

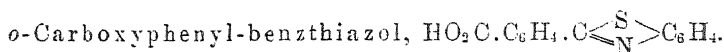
Das unaufgespaltene, rohe Anil, das noch nicht auf dem Wege über die Anilsäure gereinigt war, enthält höher geschwefelte Verbindungen, die erst durch die Behandlung mit alkoholischem Natron zerstört werden. Dieses rohe Produkt krystallisiert aus Alkohol in dunkelbraunen, bronzartig glänzenden Nadeln vom Schmp. $144\text{--}146^{\circ}$. Seine Analyse ergab im Gegensatz zu dem durch Aufspaltung gereinigten Thioanil zu niedrigen Kohlenstoff- und zu hohen Schwefelgehalt.

0.1484 g Sbst.: 0.3791 g CO_2 , 0.0476 g H_2O . — 0.1395 g Sbst.: 0.1551 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONS}$. Ber. C 70.24, H 3.79, S 13.40.

Gef. » 69.67, » 3.59, » 15.27.

Das Thiophthalanil ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, weniger in Methylalkohol, Benzin und Ligroin; ganz unlöslich ist es in Wasser. Von Natriumalkoholat wird es nicht angegriffen; Schwefelnatrium spaltet es dagegen leicht auf, wenn man krystallisiertes Schwefelnatrium auf dem Wasserbade schmilzt und 1 Mol Thioanil fein gepulvert in die heiße Schmelze einträgt. Das so gebildete dithio-phthalanilsaure Natrium spaltet beim Ansäuern und darauffolgenden Kochen Schwefelwasserstoff ab und geht wieder in das Thiophthalanil über. Die Veresterungsversuche mit Dimethylsulfat scheiterten an der Unmöglichkeit, den Dithio-phthalanilsäure-ester von dem Monothio-Körper zu trennen.



24 g rohes Thiophthalanil werden in einem Gemisch von 600 ccm zweifachnormaler Natronlauge und 200 ccm Alkohol durch 1½-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler in Lösung gebracht. Dann wird der Alkohol verjagt und die Lösung filtriert, in der Kälte 600 g einer 20-proz. Lösung von Ferrieyankalium zugesetzt und die Reaktionsflüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird von den abgeschiedenen Eisenverbindungen filtriert, Salzsäure in möglichst geringem Überschuß zugegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen, da sonst bei der Weiterverarbeitung das sich bildende Berliner Blau sehr störend wirkt. Das Rohprodukt wird in viel Wasser suspendiert, gekocht, zur Entfernung der Phthalsäure heiß filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die zurückbleibende Säure wird in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Dann wird das Filtrat in der Siedehitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es schießen prismatische Kryställchen vom Schmp. 189° an.

0.1374 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 4.9 ccm N (14°, 743 mm). — 0.1488 g Sbst.: 0.1460 g BaSO₄.

C₁₄H₉O₂NS. Ber. C 65,84, H 3,53, N 5,50, S 12,56.

Gef. » 65,90, » 3,63, » 5,62, » 12,62.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig; weniger in Methylalkohol, Toluol, Benzol und Chloroform. Fast unlöslich ist sie in Benzin, Ligroin und Wasser.

Bei der Untersuchung ihrer Salze stellte sich heraus, daß das in der Hitze vollkommen dissoziierende Ammoniumsalz und die in Wasser ebenfalls leicht löslichen Alkalisalze, sowie die unlöslichen der Schwermetalle von normaler Konstitution sind. Analysiert wurde das

Kupfersalz, $(C_{14}H_5O_2NS)_2Cu$, welches als hellblaue, feinkrystallinische Masse ausfällt, wenn man die neutrale Ammoniumsalz-Lösung der Säure mit Kupfersulfatlösung versetzt.

0.1535 g Sbst.: 0.0211 g CuO.

$C_{28}H_{10}O_4N_2S_2Cu$. Ber. Cu 11.12. Gef. Cu 10.98.

Calciumsalz, $C_{14}H_5O_2NS.CaOH$. Die Calciumverbindung der Säure wird stets als basisches Salz erhalten, sei es, daß man sie durch Zusatz von Chlorealcium-Lösung zum Ammoniumsalz der Säure oder durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat und Wasser darstellt. Es scheidet sich nach 1—2-tägigem Stehen seiner Lösung in büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden, asbestähnlichen Nadeln aus.

0.2190 g Sbst.: 0.4292 g CO_2 , 0.0594 g H_2O . — 0.2193 g Sbst.: 8.6 ccm N (16.5°, 737 mm). — 0.1882 g Sbst.: 0.1473 g $BaSO_4$ — 0.2555 g Sbst.: 0.0451 g CaO.

$C_{14}H_5O_2NSCa$. Ber. C 53.97, H 2.91, N 4.51, S 10.30, Ca 12.89.

Gef. » 53.45, » 3.03, » 4.50, » 10.74, » 12.62.

Salzsaures Salz, $C_{14}H_5O_2NS.HCl$. Aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure krystallisiert das salzsaure Salz wohl aus, wird aber äußerst leicht hydrolysiert. Auf folgende Weise kann es unzersetzt erhalten werden: 1 g der Säure wird in über Natrium getrocknetem Äther gelöst und die Lösung filtriert. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff fällt das Salz krystallinisch nieder. Nach dem Absaugen wird es sofort in einen Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure gestellt, wobei es keine Salzsäure abspaltet.

0.1250 g Sbst.: 0.0598 g ClAg.

$C_{14}H_{10}O_2NSCl$. Ber. Cl 12.16. Gef. Cl 11.83

Methylester, $C_{14}H_5ONS.OCH_3$. In eine filtrierte Lösung von 1 g Säure in 30 g Methylalkohol, der über Natrium destilliert ist, leitet man unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und überläßt das Reaktionsgemisch einen Tag sich selbst. Alsdann wird der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit Soda verrieben und dieser zur Reinigung nochmals in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Soda gefällt und mit Äther aufgenommen. Der Äther wird abgedunstet und der Ester bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Er darf nicht aus gesättigten Lösungen umkrystallisiert werden, da er aus solchen immer ölig herauskommt. Aus der ungesättigten Ligroinlösung scheiden sich nach mehrstündigem Stehen schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 73° ab, während sich beim Anreiben nach sehr kurzer Zeit Blättchen bilden.

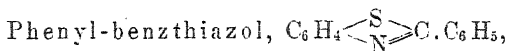
0.1580 g Sbst.: 0.3881 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1108 g Sbst.: 5.3 ccm N (18.5°, 733 mm).

$C_{15}H_{11}O_2NS$. Ber. C 66.87, H 4.12, N 5.22.

Gef. » 66.99, » 4.40, » 5.40.

Der Ester ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Konstitution der Phenyl-benzthiazol-carbonsäure ergibt sich daraus, daß sie bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes das bekannte¹⁾

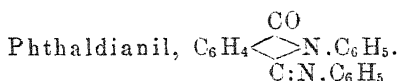


liefert. Das Calciumsalz wird im Kohlensäure-Strom aus einem kurzen Verbrennungsrohr destilliert, das Destillat mit Äther aufgenommen, die filtrierte Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115°, wie angegeben.

0.1228 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

C₁₃H₉NS. Ber. C 73.87, H 4.30.

Gef. » 73.95, » 4.50.



Diese Verbindung wurde zuerst von Vongerichten²⁾ aus Phthalyl-tetrachlorid und Anilin gewonnen.

Sie bildet sich leicht, wenn man das Thiophthalanil mit überschüssigem Anilin am Rückflußkühler kocht, bis die Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufhört, was nach 2—3 Stdn. eintritt. Die Reaktionsmasse wird zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Salzsäure behandelt, das Ungelöste in konzentrierter Salzsäure gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgefällt.

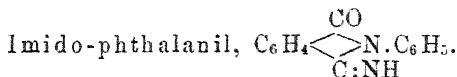
Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 150.5°. Die Ausbeute beträgt etwa 80 % der theoretischen.

0.1797 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.2692 g Sbst.: 22.8 ccm N (19°, 727 mm).

C₂₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 80.49, H 4.73, N 9.42.

Gef. » 80.20, » 5.03, » 9.47.

Die hier angegebene Bildungsweise zweifach amidierter Derivate der Phthalsäure gestattet es, auch solche Verbindungen darzustellen, welche zwei verschiedene Substituenten an den beiden Stickstoffatomen tragen.



24 g durch Aufspaltung gereinigtes Thio-phthalanil werden mit 14—15 g Harnstoff innig verrieben und in einem geräumigen Rundkolben im Ölbade auf 140—150° erhitzt, bis die anfangs lebhaft Schwefelwasserstoff-Entwick-

¹⁾ A. W. Hofmann, B. 12, 2360 [1879].

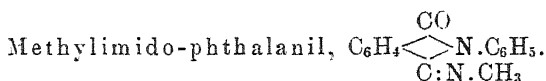
²⁾ B. 13, 420 [1880]; vergl. auch Kuhara und Komatsu, C. 1909, II, 908.

lung aufgehört hat (nach 3—4 Stdn.). Der Kolben wird nach dem Erkalten zerschlagen und die halbfestbleibende Masse mit kalter Natronlauge verrieben, bis nichts mehr in Lösung geht. Die Lösung wird filtriert und das Imido-phthalanil durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 170°. Erhalten wurden 14.3 g oder 64 % der Theorie.

0.1882 g Sbst.: 0.5220 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 14.2 ccm N (18.5°, 737 mm).

C₁₄H₁₀ON₂. Ber. C 75.62, H 4.54, N 12.64.
Gef. » 75.64, » 4.72, » 12.66.

Das Imido-phthalanil zeigt als echtes Amidin stark basische Eigenschaften, selbst in ganz verdünnter Salzsäure löst es sich noch auf. Zugleich hat es aber auch sauren Charakter; in Natronlauge ist es löslich, wird jedoch durch Kohlensäure wieder gefällt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Methylalkohol, Benzol und Äther, schwer in Benzin und Ligroin, kaum in Wasser.

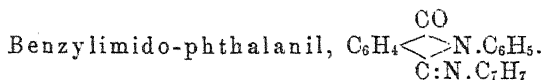


Diese Verbindung wird am besten auf folgende Weise aus dem Imid dargestellt: 2 g Imido-phthalanil werden in überschüssiger Natronlauge gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol Dimethylsulfat geschüttelt, bis die Öltropfen verschwunden sind. Dann wird die Reaktionsflüssigkeit über Nacht stehen gelassen. Die krystallinisch abgeschiedene Methylverbindung wird abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt sie bei 145°. Gelbbraune, glänzende Blättchen.

0.1558 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₁₅H₁₂ON₂. Ber. C 76.22, H 5.12.
Gef. » 76.01, » 5.09.

Das Methylimido-phthalanil ist in allen organischen Lösungsmitteln meist schon in der Kälte leicht löslich. Sein basischer Charakter ist ebenso ausgeprägt wie der des Imido-phthalanils, während es saure Eigenschaften naturgemäß nicht mehr zeigt.

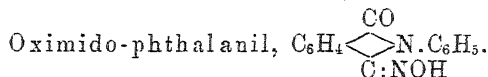


0.2 g Natrium werden in absolutem Äthylalkohol gelöst und nach dem Erkalten 2 g Imid zugesetzt. Nachdem es sich aufgelöst hat, werden 1.3 g Benzylchlorid zugegeben und dann 2 Stunden gekocht. Unter Abscheidung von Kochsalz hellt sich die Lösung auf. Der Alkohol wird abgedunstet und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 120°.

0.1024 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. N 8.99. Gef. N 9.15.

Die Benzylverbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.



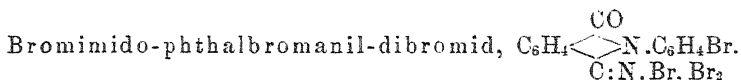
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2.5 g gereinigtes Thio-phthalanil in heißem Alkohol gelöst, 1 g Hydroxylaminsulfat und die berechnete Menge Soda zugesetzt. Unter stürmischer Schwefelwasserstoff-Entwicklung entfärbt sich die rote Lösung, und das Oximido-phthalanil fällt nieder. Es wird durch viel Wasser abgeschieden, abgesaugt und in Natronlauge gelöst. Aus dieser Lösung wird es durch Kohlendioxyd gefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es scheiden sich kleine, farblose Nadelchen aus, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen.

0.1900 g Sbst.: 0.4909 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 70.54, H 4.23, N 11.79.

Gef. » 70.47, » 4.47, » 11.46.

Das Oximido-phthalanil zeigt ziemlich stark sauren, aber keinen basischen Charakter mehr. Von den bisher bekannten Amidoximen unterscheidet es sich durch seine größere Beständigkeit. Es löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Benzol, Chloroform, Äther und Methylalkohol, schwer in Benzin, Ligroin und Wasser.



Beim Bromieren des Imido-phthalanils werden 4 Atome Brom aufgenommen, von denen 2 langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen abgespalten werden. Dieses locker gebundene Brom ist wahrscheinlich perbromidartig an das Dibrom-Substitutionsprodukt angelagert, weshalb dem vollständig bromierten Körper die oben angegebene Konstitution beigelegt wurde.

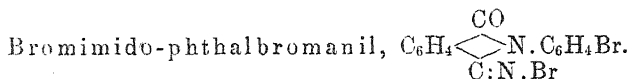
2 g Imid werden in Chloroform gelöst, filtriert und mit einer Lösung von überschüssigem Brom in Chloroform versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein kompakter, gelbbrauner Krystallbrei ab, der abgesaugt und mit Chloroform gewaschen wird. Erhalten 3.8 g.

Aus Eisessig krystallisiert der Körper in bräunlichen Nadeln, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 180° tief rotbraun und danach wieder heller werden; alsdann schmilzt die Verbindung bei 242°. Im Vakuum verliert sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff.

0.2185 g Sbst.: 0.2993 g AgBr.

$C_{14}H_8ON_2Br_4$. Ber. Br 59.23. Gef. Br 58.29.

Das Tetrabromid ist leicht in Alkohol und Methylalkohol, weniger in Eisessig löslich. Fast unlöslich ist es in den Kohlenwasserstoffen, in Äther und Chloroform.



Diese Verbindung erhält man am besten, wenn man das Tetrabromimid trocken auf 180° erhitzt, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen. Das Rohprodukt krystallisiert man aus Eisessig um. Farblose Blättchen vom Schmp. 242° .

0.1948 g Sbst.: 0.3151 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.1571 g AgBr.

$C_{14}H_8ON_2Br_2$. Ber. C 44.20, H 2.12, Br 42.08.

Gef. » 44.12, » 2.44, » 41.94.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Dibromimids sind im allgemeinen die gleichen wie die des Perbromids, nur ist es in Chloroform und Äther leichter löslich. In Berührung mit Wasser spaltet es beim Kochen rasch, in der Kälte langsam Bromwasserstoff ab.

399. Hermann Leuchs und Rudolph Anderson: Über Derivate des Bisapomethyl-brucins. XII. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen 14. Oktober 1911.)

Die Abspaltung von Methyl aus Brucin ist schon von Hanssen¹⁾ ausgeführt worden. Genauer untersucht wurde sie jedoch von Shenstone²⁾, dessen Angaben denen von Hanssen teilweise widersprechen. Beide Autoren verwendeten konzentrierte Salzsäure und erhitzen im Rohr. Shenstone erhielt so bis 80 % der für zwei Methoxylgruppen berechneten Menge an Chlormethyl. Eine quantitative Abspaltung von Methyl in Form des Jodids erzielte M. Zeisel³⁾ nach seiner bekannten Methode. Allein es gelang nicht, das zweite Spaltstück zu isolieren; eine Angabe von Hanssen, der ein krystallisiertes Monoapomethylbrucin erhalten haben wollte, konnte von Shenstone

¹⁾ B. 17, 2266 [1884]; 18, 293, 1917 [1885].

²⁾ Soc. 43, 101.

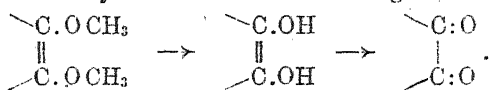
³⁾ M. 6, 989.

nicht bestätigt werden. Offenbar werden die entmethylierten Produkte bei der hohen Temperatur der Spaltung und besonders durch die Jodwasserstoffsäure noch weiter verändert, so daß Verharzung eintritt.

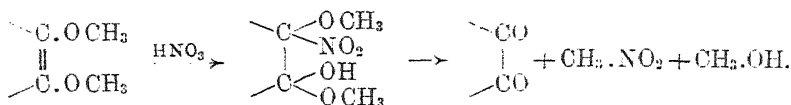
Auch wir haben uns vergeblich bemüht, eine glatte Entmethylierung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure zu erzielen. Dies führte zwar zu einer völligen Veränderung, da Chloroform aus der alkalischen Lösung kein Brucin mehr extrahierte, aber wir konnten das uns bekannte Bisapomethyl-brucin nicht in seinen charakteristischen Salzen abscheiden. Der einzige Weg, um zu diesem Produkt zu gelangen, bleibt demnach der in der vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebene, nämlich die Reduktion der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin erhaltenen roten Chinonlösung mit Schwefeldioxyd.

Von Salzen des neuen Alkaloids haben wir schon das Hydrochlorid und das nicht einheitlich zusammengesetzte Sulfat beschrieben. Wir haben nun noch ein normales Bromhydrat, ein Doppelsalz des Hydrochlorids mit Zinkchlorid von der ungewöhnlichen Formel $C_{21}H_{22}O_4N_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ und das Nitrat dargestellt.

Dieses letztere ist, wie seine Gewinnung zeigt (vergl. experim. Teil), gegen 5-n. Salpetersäure in der Kälte ziemlich beständig. Es spricht dies dagegen, daß die so leicht verlaufende oxydative Spaltung des Brucins in Methylnitrit und Chinon in folgenden Stufen verläuft:



Man wird sie vielmehr durch eine Art von Chinitrolbildung erklären müssen:



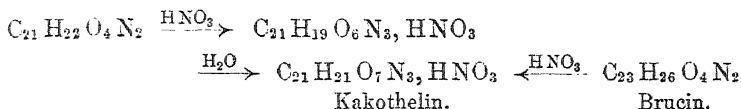
Die Acetylierung der Base lieferte ein Diacetylderivat, so daß auch auf diesem Wege das Vorhandensein zweier Phenolhydroxyle nachgewiesen ist. Die Einführung eines dritten Acetylrestes, die für die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls sprechen würde, ließ sich hier ebenso wenig wie beim Brucin und Strychnin erzielen.

Das tertiäre Stickstoffatom des Alkaloids gab sich durch die leichte Bildung eines Jodmethylats zu erkennen.

Gegen verdünnte kalte Salpetersäure ist die Base, wie erwähnt, ziemlich beständig, mit sehr kalter konzentrierter erfolgt hingegen eine Nitrierung und zugleich eine Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen; das so entstehende Salz dieses Nitrokörpers geht beim

¹⁾ B. 44, 2137 [1911].

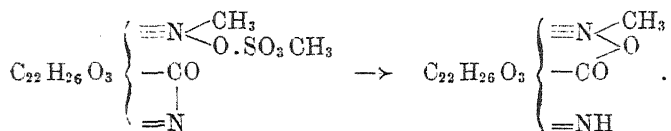
Erwärmen mit verdünnter Säure sehr leicht in Kakothelin über. Es dürfte demnach als weiteres Zwischenprodukt nach dem Chinon bei der normalen Darstellung des Kakothelins aus Brucin anzusehen sein:



Die Bildung des Kakothelins erfolgt also nicht unter Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff, sondern unter Wasseranlagerung nach vorangegangener Entfernung von zwei Wasserstoffatomen.

Ein interessantes Problem war die Rückverwandlung der methylfreien Base in Brucin, weil ein Erfolg zugleich die Möglichkeit eröffnete, die in den Äthergruppen Homologen des Brucins darzustellen. Die Überführung in Brucin selbst gelang zwar nicht, wohl aber konnte durch Behandlung des Bisapomethyl-brucins in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat das Brucin-dimethylsulfat leicht gewonnen werden. Dadurch erfährt die Formel des Ausgangsmaterials eine willkommene Bestätigung.

Die Abspaltung des in folgender Weise an den tertiären Stickstoff gebundenen Dimethylsulfats, $\text{--N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, ist uns nicht gelungen. Zwar wird die Methylschwefelsäure durch Alkali leicht entfernt, allein es entsteht dabei ein Betain, das von J. Tafel und N. Moufang¹⁾ untersuchte sogenannte Methyl-brucin,



Dieses wird so am leichtesten dargestellt. Es ist früher aus dem Jodmethylat mit Silberoxyd und dem Methylbruciniumsulfat mit Baryt erhalten worden, aber, wie es scheint, nicht ganz so rein wie nach dem neuen Verfahren. Es kann übrigens auch aus dem Jodmethylat mit Alkali dargestellt werden.

Die schon von Tafel und Moufang sichergestellte Konstitution des Betains bestätigten wir durch die Darstellung eines N-Acetyl-derivates wie durch die einer dem Kakothelin entsprechenden Verbindung, in der die Betainbindung jedenfalls wieder unter Anlagerung von Salpetersäure aufgelöst ist, worauf sich die Säureamid-

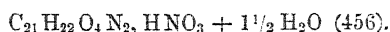
¹⁾ A. 304, 42.

Gruppe des Brucins zurückgebildet hat. Auch konzentrierte Salzsäure liefert so das Chlormethylat des Brucins.

Nitrat des Bisapomethyl-brucins.

Während die Base beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure sofort unter Rotfärbung reagiert, konnte unter folgenden Bedingungen das Salz erhalten werden:

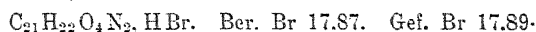
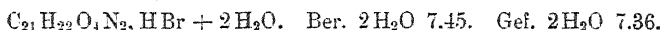
3.0 g des rohen Alkaloids wurden 2 Stdn. unter häufigem Umrühren mit durch Kältemischung gekühlter 5-n. Salpetersäure behandelt. Das in dünnen Prismen abgeschiedene Nitrat wurde abfiltriert, mit Säure und Alkohol nachgewaschen und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Nach dem Decken mit Alkohol und Aceton wurden 1.2 g schwach gelb gefärbter verwachsener Blättchen erhalten. Sie wurden an der Luft getrocknet und verloren dann bei 78° im Vakuum über Pentoxyd noch 6.09 %.



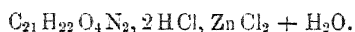
Ber. C 55.30, H 5.70, N 9.23, H₂O 5.90.

Gef. » 55.49, » 5.74, » 9.22, » 6.09.

Bromwasserstoffsäures Salz. 1 g Base wurde in einer Mischung von 10 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) und 10 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Die filtrierte Lösung gab in der Kälte langsam eine Abscheidung farbloser, seideglänzender, langer Nadeln. Sie wurden abgesaugt, mit verdünnter Säure und Aceton gewaschen, schließlich über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 0.4 g. Das so behandelte Präparat enthielt noch 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° im Vakuum über Pentoxyd abgegeben wurden.



Doppelsalz des salzsäuren Salzes mit Zinkchlorid. 1.5 g des Hydrochlorids wurden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach Zufügung von 4 ccm Wasser versetzte man sofort mit 2 g Zinkchlorid in 5 ccm 5-n. Salzsäure. Das Doppelsalz krystallisierte alsbald in Form massiver Krystalle aus. Die Menge des nach 2-stündigem Stehen in Eis abgesaugten und mit verdünnter Salzsäure gründlich ausgewaschenen Produktes war fast die berechnete. Das über Kali getrocknete Salz verlor im Vakuum über Pentoxyd bei 135° 1 Mol. Wasser, das an der Luft rasch wieder aufgenommen wurde.



Ber. C 42.48, H 4.38, Cl 23.91, Zn 11.01, H₂O 3.03.

Gef. » 42.41, » 4.53, » 24.22, » 11.08, » 3.12.

Diacetyl-bisapomethyl-brucin.

1 g der Base wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann destillierte man im Vakuum ab, löste den Rückstand in wenig

kaltem Wasser, filtrierte und machte mit Bicarbonat alkalisch. Die Lösung wurde mit Chloroform extrahiert, dieses über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Eindampfen bleibende, hellgelbe, amorphe Rückstand war äußerst leicht löslich in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Äther und Petroläther, worin er sich kaum löste. Für seine Reinigung benutzten wir seine etwas größere Löslichkeit in Ligroin (Sdp. 90°), indem wir ihn mit 1500 ccm davon auskochten. Die filtrierte Flüssigkeit lieferte beim Abkühlen 0.5 g schöne, lange, kaum gefärbte Nadeln, die nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

0.1370 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1655 g Sbst.: 8.9 ccm N (16°, 776 mm).

C₂₅H₂₆O₆N₂ (450). Ber. C 66.67, H 5.78, N 6.22.

Gef. » 66.65, » 5.89, » 6.41.

Das Derivat schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 232–233°. Es ist in den meisten Mitteln sehr leicht löslich; äußerst schwer in Äther und Petroläther, wie in Wasser, das sich damit rötlich färbt. Es reagiert stark alkalisch und wird deshalb von verdünnten Säuren sofort aufgenommen.

Nitro-bisapomethyl-dehydrobrucin.

Die Versuche, das Apomethyl-brucin mit Salpetersäure zum Chinon zu oxydieren, führten zu dem Nitrat eines Nitroderivats.

1 g der fein gepulverten Base wurde bei –5° in 2 ccm konzentrierter Säure gelöst. Beim vorsichtigen Verdünnen der tiefroten Flüssigkeit mit Wasser bis zur bleibenden Trübung fielen auf Reiben mit dem Glasstab kleine, orangefarbene Nadeln aus, die nach kurzem Stehen bei –15° schnell abfiltriert, mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 0.43 g. Das Produkt wurde in gleicher Weise aus konzentrierter Salpetersäure ein zweites Mal zur Krystallisation gebracht. Es verlor bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd 10.4 %.

C₂₁H₁₉O₆N₃, HNO₃ + 3H₂O. Ber. H₂O 10.3. Gef. H₂O 10.4.

0.1534 g getr. Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 15.9 ccm N (18°, 763 mm).

C₂₁H₁₉O₆N₃, HNO₃ (472). Ber. C 53.36, H 4.27, N 11.86.

Gef. » 52.91, » 4.27, » 11.62.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur schwer löslich, leicht in der Wärme; es krystallisiert daraus bei vorsichtigem Arbeiten in Nadeln oder dünnen Prismen. Es gibt mit Zinnchlorür oder mit schwefliger Säure und Salzsäure eine violette Lösung. Die Versuche zur Darstellung der freien Base (mit Bicarbonat) und anderer Salze haben

keine krystallisierten Produkte ergeben. Durch weitere Einwirkung von 10-proz. Salpetersäure in der Wärme geht das Nitroderivat in das Hydrat, das Kakothelin, über (Krystallform, Wassergehalt), das man auch direkt aus dem Apomethyl-brucin in folgender Weise erhält.

Kakothelin aus Bisapomethyl-brucin.

1 g des Hydrochlorids wurde unter gelindem Erwärmen in 30 ccm 10-proz. Salpetersäure gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich bald unter Entweichen nitroser Gase dunkelrot und weiter gelbroth färbte. Es erfolgte zugleich die Abscheidung gelber, unregelmäßiger Blättchen des Nitrats, die durch längeres Aufbewahren in Eis vervollständigt wurde. Man filtrierte, wusch mit 5-prozentiger Säure und Aceton und trocknete an der Luft. Ausbeute 0.9 g. Das schön orangegelbe Produkt war frei von Chlor.

$C_{21}H_{21}O_7N_3, HNO_3 + H_2O$. Ber. C 49.61, H 4.72, H_2O 3.35.

Gef. » 49.76, » 4.93, » 3.47.

Jodmethylat des Bisapomethyl-brucins.

Eine Mischung von 1 g Alkaloid, 1 g Methyljodid und 25 ccm Methylalkohol wurde im Rohr 4 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Abkühlen erhielt man lange, nadelförmige Krystalle, die abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen wurden. An der Luft ging ihre gelbe Farbe ziemlich schnell in eine hellbraune über. Um diese Färbung zu entfernen, haben wir die in wenig kaltem Wasser aufgeschwemmte Substanz mit Schwefeldioxyd behandelt, bis sie hellgelb geworden war. Durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol erhielt man sie endlich in langen, farblosen Nadeln. Ausbeute daran 0.6 g.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 78° im Vakuum über Pentoxyd ein Molekül Wasser.

$C_{22}H_{25}O_4N_2J + H_2O$. Ber. H_2O 3.42. Gef. H_2O 3.39.

0.1447 g Sbst.: 0.2763 g CO_2 , 0.0695 g H_2O . — 0.2016 g Sbst.: 0.0940 g AgJ.

$C_{22}H_{25}O_4N_2J$ (507.9). Ber. C 51.97, H 4.92, J 24.98.

Gef. » 52.08, » 5.37, » 25.08.

Das Jodmethylat färbt sich am Licht schwach gelb. Gegen 280° schmilzt es unter Zersetzung und Dunkelwerden. Es ist ziemlich löslich in heißem Methyl-, weniger in Äthylalkohol, kaum löslich in anderen organischen Mitteln; leicht wird es von verdünnten Säuren und Alkalien aufgenommen, während es in Wasser ziemlich wenig löslich ist. Mit Salpetersäure gibt es die rote Farbreaktion wie das Stammalkaloid selbst.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral auf Lackmus; sie gibt mit Ferrosulfat eine grüne Färbung, mit Ferrichlorid einen rotbraunen Niederschlag, beim Erwärmen eine dunkelrote Lösung.

Beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge färbte sich die Lösung rot, und es schieden sich wenig gefärbte Krystalle ab, die jedoch beim Versuch, sie zu reinigen, bald tiefrot wurden und nicht weiter untersucht werden konnten.

Versuche zur Regenerierung des Brucins aus dem Bisapomethyl-brucin.

Die Versuche, aus dem zweifachen Alkalisalz der Base durch Behandlung mit Jodmethyl im Wasserstoffstrom in wäßriger Lösung das Brucin zurückzugewinnen, hatten keinen Erfolg. Hingegen wurde mit Dimethylsulfat eine Methylierung, allerdings auch zugleich ein Übergang des tertiären Stickstoffs in den fünfwertigen bewirkt.

Brucin-dimethylsulfat.

2 g salzsaures Bisapomethyl-brucin wurden gelöst in 20 ccm 2.5-n. Natronlauge (10 Äqu.) und sofort unter beständigem Schütteln und gelegentlichem Kühlen in Wasser mit 20 g Dimethylsulfat (ca. 30 Mol.) in kleinen Mengen versetzt. Dann ließ man noch 2 Stunden stehen und machte die tiefrote, sauer reagierende Lösung durch Zufügung von viel überschüssiger Lauge stark alkalisch. Dabei fielen farblose, schöne Nadeln aus, die durch Absaugen möglichst von der Mutterlauge befreit und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute an farblosem Produkt betrug 2.1 g oder 75 % der Theorie.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd Wasser.

$C_{25}H_{32}O_8N_2S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 7.96. Gef. H_2O 7.52.

0.1351 g getr. Sbst.: 0.2876 g CO_2 , 0.0808 g H_2O . — 0.1317 g Sbst.: 6.3 ccm N (22°, 761 mm). — 0.1970 g Sbst.: 0.0936 g $BaSO_4$. — 0.1968 g Sbst.: 0.2846 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{25}H_{32}O_8N_2S$ (520). Ber. C 57.69, H 6.15, N 5.38, S 6.15, $(OCH_3)_3$ 17.9.
Gef. » 58.06, » 6.69, » 5.21, » 6.52, » 19.1.

Das Salz zeigt wenigstens drei verschiedene Krystallformen. Aus der übersättigten Lösung in Alkohol erhält man bisweilen lange, dünne, sechseckige Blättchen, die beim Umkrystallisieren durch Impfen mit den oben erwähnten Nadeln wieder in diese verwandelt werden können. Außerdem kann man aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung eine Abscheidung in langen, zugespitzten Prismen beobachten.

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich, fällt aber auf Zusatz von Alkali sofort aus, nicht auf den von Säuren. Die wäßrige Lösung gibt nach längerem Kochen mit Chlorbarium einen Niederschlag von Sulfat; sie gibt mit Ferrosulfat keine Färbung.

In kaltem Alkohol ist das Salz schwer löslich, ziemlich leicht in warmem, in Methylalkohol spielend leicht, in anderen neutralen, organischen Mitteln kaum löslich. Es schmeckt stark bitter und gibt die rote Brucin-Reaktion. Es schmilzt unter Zersetzung bei 268°.

In allen diesen Eigenschaften erwies sich die Substanz identisch mit einer Dimethylsulfat-Verbindung, die aus Brucin selbst in folgender Weise dargestellt war.

Zu einer Lösung von 3 g Brucin in 30 ccm Chloroform fügte man eine solche von 1 g Dimethylsulfat (1 Mol.) in 10 ccm. Die Mischung erwärmte sich beträchtlich, und nach einigen Minuten erfolgte die Abscheidung schöner, farbloser Nadeln, die, wie oben angegeben, gereinigt und für die Analyse vorbereitet wurden. Ausbeute 3.5 g oder 80% der Theorie.

$C_{25}H_{32}O_8N_2S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 7.96. Gef. H_2O 8.05.

$C_{25}H_{32}O_8N_2S$. Ber. C 57.69, H 6.15.

Gef. » 57.77, » 6.33.

Das auf diesem Wege hergestellte Präparat zeigt ferner ebenso wie das erste den mit Alkali bewirkten Übergang in das sogenannte Methylbrucin¹⁾.

Methyl-brucin aus Brucin-dimethylsulfat.

1 g des Salzes (aus dem Hydrochinon dargestellt) wurde unter gelindem Erwärmen in 5 ccm Wasser gelöst. Dann fügte man weiter in der Hitze allmählich 20 ccm 2½-n. Natronlauge zu, derart, daß vor Zusatz weiterer Mengen der stets entstandene Niederschlag wieder in Lösung gebracht war. Man erhielt schließlich eine völlig klare, hellgelbe Flüssigkeit, die nach wenige Minuten langem Erwärmen gelatinierte, aber durch Zugabe von 5 ccm Wasser wieder verflüssigt wurde. Man kühlte langsam ab und bewirkte durch Reiben die Abscheidung langer, seideglänzender und biegsamer Nadeln. Sie wurden durch Absaugen möglichst von der Lauge befreit, in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit Kohlendioxyd behandelt. Den Niederschlag von Soda filtrierte man ab, verdampfte das Filtrat zur Trockne, nahm in wenig Wasser auf und bewirkte durch Zusatz von Aceton Krystallisation. Durch Wiederholung dieses Umlösens erhielt man meist farblose oder schwach gelbliche, dünne Nadeln. Ausbeute 0.6 g.

¹⁾ A. 304, 42.

Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 100° 16.5 %, bei 135°, wie es schien, unter geringer Zersetzung, noch langsam 1 %; sie war dann äußerst hygroskopisch.

$C_{24}H_{30}O_5N_2 + 5H_2O$ (516). Ber. C 55.81, H 7.75, N 5.42, H_2O 17.44.

Gef. I. » 55.75, » 7.72, » 5.46; » 17.50.

» II¹⁾. » 55.68, » 7.66, » 5.76.

Das so erhaltene Methylbrucin schmilzt rasch erhitzt unter Zersetzung gegen 300°. Die in der Einleitung erwähnten Autoren geben ca. 276° an und einen Wassergehalt von vier Molekülen.

Die sonstigen Angaben über das Methylbrucin stimmen mit unseren Beobachtungen überein. Wir ergänzen sie durch folgende.

Die wäßrige Lösung des Betains reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch; sie ist so gut wie geschmacklos. Das Methylbrucin löst sich in konzentrierter Salpetersäure mit hellgelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht ändert, ebenso in kalter verdünnter; hier tritt aber in der Wärme die rote Brucin-Reaktion ein.

Die Darstellung des Betains aus dem Brucin-jodmethylat mit Hilfe von Alkali erfolgte genau so wie aus dem Dimethylsulfat. Der Vergleich der Eigenschaften und die Analyse bestätigten die Identität der Produkte.

$C_{24}H_{30}O_5N_2 + 5H_2O$. Ber. C 55.81, H 7.75.

Gef. » 56.07, » 7.82.

Acetylderivat des Methyl-brucins.

1 g Substanz wurde 1 Stunde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 g Natriumacetat gekocht. Dann verdampfte man die mit Wasser versetzte Mischung im Vakuum zur Trockne, nahm den Rückstand in Chloroform auf, filtrierte vom Niederschlag ab und dunstete wieder auf dem Wasserbade ein. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigester erhielt man 0.5 g des Derivates in dünnen, farblosen Tafeln.

Die lufttrockne Substanz gab folgende Zahlen:

$C_{26}H_{32}O_6N_2 + 5H_2O$.

Ber. C 55.91, H 7.52, N 5.01, H_2O 16.13.

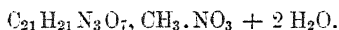
Gef. » 55.83, » 7.62, » 5.86, » 16.25, 16.19 (bei 100° i. V.).

Das Präparat ist leicht löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Chloroform, ziemlich löslich in heißem Essigester, schwer in kaltem, wenig löslich in Aceton. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus schwach alkalisch und schmeckt stark bitter. Lufttrocken sintert es stark gegen 120°, wird wieder fest und schmilzt scharf bei 157–158°.

¹⁾ Präparat II war aus Brucin hergestellt.

Methylnitrat der Kakothelinbase.

1 g Methylbrucin wurde in 30 ccm 10-proz. Salpetersäure gelöst und über freier Flamme bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei plötzlich rot unter Entwicklung nitroser Gase und nach einige Minuten langem Kochen orange. Beim Abkühlen schieden sich orangefarbene Täfelchen aus, die nach dem Stehen in Eis abfiltriert, mit verdünnter Säure und Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 0.7 g. Die Einwirkung stark abgekühlter konzentrierter Salpetersäure liefert zwar das gleiche Produkt, aber in weit geringerer Menge.



Ber. C 48.80, H 5.18, N 10.35, H₂O 6.65.

Gef. » 49.16, 48.57, » 5.25, 5.48, » 10.46, » 6.60, 6.37
(bei 100° i. V. ü. P₂O₅).

Im Capillarrohr erhitzt, wird das Salz allmählich dunkel und scheint gegen 280°, ohne zu schmelzen, völlig zu verkohlen. Rasch erwärmt, verpufft es noch leichter als Kakothelin. In salzsaurer Lösung gibt es mit Schwefeldioxyd eine violette Lösung und nach einiger Zeit eine Abscheidung violetter Prismen.

400. Hermann Leuchs und Walter Geiger: Über die Isolierung einer vierten Brucin-sulfosäure. XIII. Mitteilung über Strychnos-Alkaloide.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Die für die Bildung von Sulfosäuren des Brucins und Strychnins mit Braunstein und schwelliger Säure zuerst aufgestellte Theorie¹⁾ verlangte das Auftreten von vier teils struktur-, teils stereoisomeren Formen. Der Eintritt der Sulfogruppe in das schon asymmetrische und aktive Molekül der Alkaloide mußte zur Bildung von je zwei räumlich isomeren, aber nicht enantiomorphen Säuren führen, wenn

die reagierende Gruppe die folgende war:
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{C} - \text{R}_2 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 Bisher

konnten jedoch beim Strychnin und Brucin nur drei Formen nachgewiesen werden, so daß die obige Gruppe durch Einfügung eines

¹⁾ B. 41, 4393 [1908]; 42, 2681, 3067 [1909].

Restes R_3 diesem Umstand angepaßt wurde. Wir müssen nun aber doch die erste Formulierung als den zutreffenden Ausdruck ansehen, nachdem wir durch mühselige Versuche die Existenz einer vierten isomeren Brucin-sulfosäure sichergestellt haben.

Brucin-sulfosäure IV.

Die Reaktion zwischen Brucin, Braunstein und Schwefeldioxyd wurde genau so wie früher ausgeführt. Die Abscheidung und Trennung der Sulfosäuren verlief jedoch nicht stets in der gleichen Weise, da sie im wesentlichen auf einer fraktionierten Krystallisation beruht. So führte bisweilen das zur Reindarstellung der Säure I vorgeschriebene Umkrystallisieren aus heißem Wasser nicht zum Ziele, indem die Drehung nur auf etwa -200° statt -242° gebracht werden konnte. In diesen Fällen erwies sich dann Umlösen aus 13 Volumteilen 80-proz. Alkohol als sehr förderlich. Denn die hieraus sich abscheidenden, großen, massiven, quadratischen Tafeln von Säure I zeigten nach ein- bis zweimaliger Ausführung der Operation die richtige Drehung.

Bei einem derartigen Versuch blieben nun einige Prozent im heißen Sprit ungelöst. Diese Menge löste sich erst in 169 Teilen kochendem Wasser und fiel zum größten Teil in der Kälte in Form großer, glänzender, an den Enden abgeschrägter Prismen wieder aus. Ebenso wie durch die Löslichkeit und Krystallform unterschied sich diese sauer reagierende Substanz durch die optische Drehung von den bekannten drei Brucin-sulfosäuren:

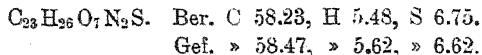
0.0593 g getr. Subst. in 2.5 ccm $\frac{2}{10}$ -Lauge (2 Mol.); 2.577 g Lösung: Proz.-Gehalt 2.30; spez. Gew. 1.01; Drehung im 0.5-dcm-Rohr -142° .

$$[\alpha]_D^{20} = -122.2^\circ.$$

Die lufttrockne Säure verlor bei 105° im Vakuum über Phosphorpentoxyd Wasser.



0.1189 g getr. Subst.: 0.2442 g CO_2 , 0.0571 g H_2O . — 0.1676 g getr. Subst.: 0.0808 g $BaSO_4$.



Auch die Säure II enthielt manchmal geringe Mengen der neuen Säure. Wir trennten das Gemisch durch Auskochen mit 150 Teilen 80-proz. Alkohol und identifizierten das Ungelöste (bis 5 %) durch seine Löslichkeit und Krystallform.

Einen Anhalt über die entstandene Menge gibt die folgende dritte Isolierung:

Es wurden 120 g Brucin verarbeitet. Die Hauptmenge der Säuren (ca. 130 g) schied sich nach kurzem Stehen in Eis ab. Nach mehreren Tagen war eine zweite, weit geringere Krystallisation erfolgt. Diese wurde zuerst mit 50 ccm Wasser ausgekocht, die genügt hätten, vorhandene Säure I völlig zu lösen, dann noch mit 500 ccm Wasser, die auch II und III hätten aufnehmen müssen. Es blieben jedoch 0.6 g der schwer löslichen Säure zurück.

Aus 200 Teilen Wasser umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet (Gew.-Verl. 12.78 %), zeigte sie unter den oben angegebenen Bedingungen $[\alpha]_D^{20} = -119.8^\circ$. Nach dem Auskochen mit 10 Teilen Wasser und abermaligem Umlösen war $[\alpha]_D^{20} = -119.2^\circ$. Wiederholtes Umkrystallisieren gab eine Substanz mit einem Wassergehalt in lufttrocknem Zustande von 13.11 % und mit $[\alpha]_D^{20} = -122.5^\circ$.

Durch das Auskochen der zweiten Krystallisation mit 550 ccm Wasser sind etwa 3 g Säure IV entfernt worden. Sie entsteht also mindestens in einer Menge von 3.6 g aus 120 g Brucin.

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Vergleich der Löslichkeit in kochendem Wasser und der Drehung der vier Säuren:

Säure I:	1:12	$[\alpha]_D^{20} = -242^\circ$,
Säure II:	1:55	$[\alpha]_D^{20} = + 29^\circ$,
Säure III:	1:55	$[\alpha]_D^{20} = + 157^\circ$,
Säure IV:	1:170	$[\alpha]_D^{20} = -122^\circ$.

401. A. Windaus und J. Adamia: Über Cholesterylamin.

XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins.

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

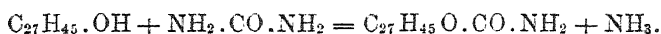
Über das Cholesterylamin, $C_{27}H_{45}.NH_2$, das Amin der Cholesterin-Reihe, hat Loebisch¹⁾ im Jahre 1872 eine kurze Mitteilung veröffentlicht. Er behauptet, er habe das Cholesterylchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Cholesterylamin übergeführt und beschreibt diese Base als eine in irisierenden Blättchen vom Schmp. 104° krystallisierende Substanz, die beim Abkühlen aus der Schmelze ähnlich wie Cholesterylchlorid ein leuchtend blauviolett

¹⁾ B. 5, 514 [1872].

Farbenspiel liefere; weiter teilt er eine Stickstoff-Bestimmung mit¹⁾. Später haben sich Walitzky²⁾, sowie Diels und Abderhalden³⁾ bemüht, das Cholesterylamin nach Loebischs Angaben zu bereiten, indessen ohne jeden Erfolg; an Stelle des Cholesterylamins erhielten sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Stein⁴⁾ bezeichnet es darum als sehr fraglich, ob Loebisch tatsächlich Cholesterylamin in Händen gehabt habe.

Da uns das Cholesterylamin nicht nur in chemischer, sondern besonders in pharmakologischer Richtung interessierte, haben wir in der letzten Zeit einige Versuche zur Darstellung dieser hochmolekularen Base ausgeführt; von dem Verfahren von Loebisch haben wir auf Grund der Literaturangaben zunächst Abstand genommen und haben uns bemüht, auf anderen Wegen zum Ziel zu gelangen.

Im Jahre 1909 hat Gaubert⁵⁾ eine »Verbindung« von Cholesterin und Harnstoff, die beim Zusammenschmelzen der Komponenten entstehen soll, krystallographisch untersucht. In der Erwartung, daß diese »Verbindung« sich als Cholesterylharnstoff $C_{27}H_{45}.NH.CO.NH_2$ erweisen und sich zu dem gesuchten Cholesterylamin verseifen lassen würde, haben wir die Reaktion zwischen Cholesterin und Harnstoff chemisch untersucht und festgestellt, daß hierbei nicht Cholesterylharnstoff, sondern Cholesteryl-urethan, $C_{27}H_{45}O.CO.NH_2$, entsteht.



Die Bildung von Urethanen aus sekundären Alkoholen und Harnstoff ist bereits bekannt⁶⁾. Durch verseifende Mittel geht das Urethan natürlich in Cholesterin und nicht in Cholesterylamin über.

Einen etwas besseren Erfolg erzielten wir, als wir zur Gewinnung des Cholesterylamins den Umweg über das Cholestenon, das Keton des Cholesterins, einschlugen. Wir stellten das schon von Diels und Abderhalden⁷⁾ beschriebene Cholestenon-oxim dar und reduzierten es mit Natrium und Äthylalkohol. Das erhaltene Reaktionsprodukt besitzt die Zusammensetzung des Cholesterylamins, leider ist es aber nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von Stereoisomeren, deren vollständige Trennung außerordentlich mühsam und ver-

¹⁾ Bei zu rascher Verbrennung der Cholesterin-Derivate erhält man leicht Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe; bei einer Stickstoff-Bestimmung nach Dumas können diese Gase das Vorhandensein von Stickstoff vortäuschen.

²⁾ B. 9, 1310 [1876].

³⁾ B. 37, 3103 [1904].

⁴⁾ G. Stein, Über Cholesterin. Inauguraldissertation, Freiburg i. B. 1905. Tabelle.

⁵⁾ C. r. 149, 608 [1909].

⁶⁾ C. 1900, II, 997.

⁷⁾ B. 37, 3101 [1904].

lustreich ist. Es ist uns daher nicht möglich gewesen, auf diesem Wege größere Mengen eines von Isomeren ganz freien Cholesterylamin zu bereiten.

Diese Schwierigkeiten haben uns veranlaßt, auf die Methode von Loebisch zurückzukommen und die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Cholesterylchlorid zu studieren. Hierbei hat es sich herausgestellt, daß es durch Abänderung der Versuchsbedingungen gelingt, das gesuchte Cholesterylamin in leidlich guter Ausbeute und in einheitlicher Form zu gewinnen.

Durch achtstündiges Erhitzen von Cholesterylchlorid mit Ammoniak entsteht Cholesterylamin bei 100° nur spurenweise, bei 140° etwa zu 5, bei 160° etwa zu 7.5 %.

Durch Zusatz von Ammoniumjodid¹⁾ wird die Ausbeute wesentlich erhöht; es entstehen bei 155° etwa 10, bei 175° etwa 27, bei 185° etwa 23 % Cholesterylamin.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde die Umsetzung nunmehr bei 180° und unter Zusatz von Ammoniumjodid durchgeführt. Die so erhaltene Base, deren Salze interessante Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, ist identisch mit einem der Isomeren, das in geringer Menge bei der Reduktion des Cholestenon-oxims entsteht; sie besitzt dagegen andere Eigenschaften wie das angeblich von Loebisch gewonnene »Cholesterylamin«.

Cholesterin und Harnstoff.

10 g Cholesterin wurden mit 15 g Harnstoff im Luftbad von Lothar Meyer auf 220° erhitzt, die Schmelze wurde bei dieser Temperatur 1½ Stunden gerührt, die erkaltete Masse gepulvert, mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgekocht. Der in Petroläther ungelöste Anteil wurde mehrere Male aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Wie die Analyse ergibt, handelt es sich um Cholesteryl-urethan. Es bildet bei langsamer Abscheidung lange Nadeln vom Schmp. 212—213°. Ausbeute 3.5 g.

0.2271 g Subst.: 0.6525 g CO₂, 0.2272 g H₂O. — 0.2455 g Subst.: 7.0 ccm N (17°, 752 mm).

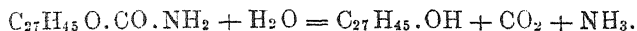
C₂₈H₄₇O₂N. Ber. C 78.25, H 11.03, N 3.25.

Gef. » 78.36, » 11.19, » 3.28.

Das Urethan ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Petroläther und in Wasser; die Salkowskische Farbenreaktion ist negativ, bei der Liebermannschen Probe tritt eine Grünfärbung nur bei Zusatz von ziemlich viel konzentrierter Schwefelsäure rasch auf.

¹⁾ A. Wohl, B. 39, 1951 [1906].

Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wird Cholesterin glatt zurückgebildet.



Cholesterylchlorid und Ammoniak.

5 g Cholesterylchlorid wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak (bei 0° gesättigt) und 1 g Ammoniumjodid 8 Stunden im Petroleumofen auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde mit Wasser, Kalilauge und Äther herausgelöst; die ätherischen Lösungen aus einer Anzahl von Versuchen wurden vereinigt, zur Entfernung des Alkohols und des Ammoniaks mit Wasser gewaschen, mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und verdampft. Der Rückstand, hauptsächlich aus Cholesterylamin und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehend, wurde in absolutem Äther gelöst; in die ätherische Lösung wurde gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet, wodurch ein dicker, gallertartiger Niederschlag von salzsaurem Cholesterylamin ausgefällt wurde; nach kurzem Stehen wurde dieser abgesaugt, mit viel Äther gewaschen, getrocknet und umkrystallisiert. Das Umkrystallisieren geschah in der Weise, daß das rohe salzsaure Amin in kochendem 95-prozentigem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von 20-prozentiger, wäßriger Salzsäure wieder ausgefällt wurde; in einigen Fällen erwies sich eine Vorbehandlung des Reaktionsproduktes mit Tierkohle als vorteilhaft. Das wiederholt umkrystallisierte, salzsaure Salz bildet lange, weiße Nadeln, die erst über 330° zusammensintern; es ist unlöslich in Wasser, in Petroläther, Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol; eine Lösung des Salzes in heißem Alkohol gibt auch mit viel Wasser keine Fällung, sondern eine kolloidale Lösung; erst nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure krystallisiert das Cholesterylamin-hydrochlorid aus.

0.1869 g Sbst.: 0.0640 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{NCl}$. Ber. Cl 8.41. Gef. Cl 8.47.

Cholesterylamin, $\text{C}_{27}\text{H}_{45} \cdot \text{NH}_2$.

Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz fein gepulvert und mit viel Äther und Kalilauge so lange auf der Maschine geschüttelt, bis es in Lösung gegangen war; die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet, verdunstet und der Rückstand aus wenig kochendem Methylalkohol umkrystallisiert. Das so gewonnene Cholesterylamin bildet cholesterin-ähnliche Blättchen; es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich, doch neigt es zur Bildung kolloi-

daler Lösungen; nach dem Trocknen¹⁾ schmilzt es bei 98°; beim Abkühlen der Schmelze tritt kein Farbenspiel auf. Die Salkowskische Reaktion ist negativ, bei der Liebermannschen Probe entsteht eine schöne und beständige Rotviolett-färbung (kein grün wie beim Cholesterin). Mit Digitonin scheint das Amin eine Additionsverbindung zu liefern.

0.1330 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.1493 g H₂O. — 0.2280 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 761 mm).

C₂₇H₄₇N. Ber. C 84.07, H 12.29, N 3.64.

Gef. » 83.75, » 12.56, » 3.49.

Alle Salze des Cholesterylamins sind ebenso wie die Base selbst in Wasser unlöslich.

Das Sulfat bildet feine, gebogene Nadeln und ist auch in kochendem Alkohol sehr schwer löslich; leichter löslich in Alkohol sind Nitrat und Chlorhydrat. Das Chloroplatinat stellt ein in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches, hellgelbes Pulver dar.

Das Pikrat wurde in alkoholischer Lösung aus den Komponenten bereitet; es bildet lange, dünne, gelbe Prismen, die meist zu Büscheln vereinigt sind. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbt es sich von 250° an dunkel und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 274—275°. Es ist unlöslich in Wasser und in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Essigester und Aceton.

0.1932 g Sbst.: 0.4581 g CO₂, 0.1495 g O. — 0.1232 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 763 mm).

C₃₃H₅₀O₇N₄. Ber. C 64.45, H 8.20, N 9.12.

Gef. » 64.67, » 8.66, » 9.15.

N-Acetyl-cholesterylamin, C₂₇H₄₅.NH.CO.CH₃. 1 g Amin wurde in 20 ccm Äther gelöst und mit 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt; das in Äther fast unlösliche Acetylderivat fiel alsbald aus und wurde nach dem Absaugen aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisiert. Es bildet glänzende, vierseitige Blättchen, die erst bei 243—244° schmelzen. Es ist leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Essigester, fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Bei der Salkowskischen und der Liebermannschen Probe verhält es sich wie das Cholesterylamin selbst.

0.1200 g Sbst.: 0.3576 g CO₂, 0.1283 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 4.5 ccm N (24°, 764 mm).

C₂₉H₄₉ON. Ber. C 81.42, H 11.56, N 3.28.

Gef. » 81.28, » 11.96, » 3.14.

¹⁾ Das Amin scheint Krystallwasser oder Krystallalkohol zu enthalten, da es vor dem Trocknen unter Aufschäumen gegen 80° schmilzt.

N-Benzoyl-cholesterylamine, $C_{27}H_{45}.NH.CO.C_6H_5$. 1g Amin wurde in 15 ccm Pyridin gelöst, mit 2 ccm Benzoylchlorid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen; das mit viel Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und aus kochendem Essigäther umkrystallisiert; es bildet langgestreckte, dünne Prismen, die bei 236° schmelzen; es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther und Äther, schwer löslich in kochendem Alkohol und Aceton, sowie in kaltem Essigester, löslich in Chloroform.

0.1973 g Sbst.: 4.8 ccm N (17.5° , 762 mm).

$C_{34}H_{51}ON$. Ber. N 2.86. Gef. N 2.83.

Cholesterylamine aus Cholestenonoxim.

10 g Cholestenonoxim¹⁾ wurden durch metallisches Natrium in kochendem absoluten Alkohol reduziert; im Laufe von 5 Stunden wurden 400 ccm absoluter Alkohol und 40 g metallisches Natrium allmählich zugegeben. Das mit viel Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt wurde (wie oben beschrieben) über das salzsaure Salz, bisweilen auch über das kohlensaure Salz, gereinigt. Das nach dieser Methode mit 60-prozentiger Ausbeute dargestellte »Cholesterylamine« krystallisiert in Prismen und schmilzt unscharf gegen 98° , in Löslichkeitsverhältnissen und Farbenreaktionen verhält es sich wie die eben beschriebene Base aus Cholesterylchlorid.

0.2000 g Sbst.: 6.6 ccm N (18° , 753 mm).

$C_{27}H_{47}N$. Ber. N 3.64. Gef. N 3.78.

Das Sulfat dieses Amins krystallisiert in prächtigen, oben abgeschrägten Säulen.

Das Pikrat bildet lange zugespitzte Nadeln, die sich schon gegen 253° zersetzen.

0.2102 g Sbst.: 17.5 ccm N (19° , 748 mm).

$C_{33}H_{50}O_7N_4$. Ber. N 9.12. Gef. N 9.45.

Das Chloroplatinat, ein hellgelbliches, unlösliches Pulver, zersetzt sich nach vorheriger Verfärbung bei 252° .

0.2364 g Sbst.: 0.0387 g Pt.

$C_{34}H_{50}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 16.59. Gef. Pt 16.37.

Das Benzoylderivat dieses Amins krystallisiert aus Alkohol in langen garbenförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 203° ; es unterscheidet sich also wesentlich von dem oben beschriebenen Benzoat vom Schmp. 236° .

Das Cholestenon wurde nach dem Verfahren von Diels und Abderhalden (B. 37, 3099 [1904]) durch einstündiges Erhitzen von Cholesterin mit Kupferoxyd auf 290° bereitet. Bemerkenswert ist es, daß die Ausbeute an Keton leicht von 25% auf 65% gesteigert werden kann, wenn das Reaktionsgemisch während des Erhitzens andauernd gerührt wird.

0.1990 g Sbst.: 0.6076 g CO₂, 0.1939 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 2.7 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃ (Kjeldahl).

C₃₄H₅₁ON. Ber. C 83.37, H 10.50, N 2.86.

Gef. » 83.27, » 10.90, » 3.03.

Bei der Darstellung dieses Benzoats fiel es uns auf, daß es erst nach häufigem Umkrystallisieren gelang, eine Substanz mit konstantem Schmelzpunkt zu gewinnen; dabei hatte das als Ausgangsmaterial dienende »Cholesterylamin« bereits die richtige analytische Zusammensetzung besessen. Wir hielten es darum für wahrscheinlich, daß es nicht einheitlich sei, sondern vielleicht aus einem Gemisch von Isomeren (Stereoisomeren) bestehen könnte¹⁾.

Zur Prüfung dieser Annahme haben wir 20 g »Cholesterylamin« acetyliert und die Acetylderivate einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Es ist uns hierbei geglückt, drei verschiedene Acetylamine in reiner Form zu isolieren und so zu beweisen, daß auch das »Cholesterylamin« aus Cholestenonoxim aus einem Gemisch von Isomeren besteht.

1 Tl. Amin wurde in 10 Tln. Äther gelöst und mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid versetzt. Der in Äther unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert; er schmolz dann bei 243—244°, bildete glänzende Blättchen und erwies sich als vollständig identisch mit dem oben beschriebenen Acetylcholesterylamin (aus Cholesterylchlorid); die Ausbeute betrug allerdings nur ca. 14%.

0.1867 g Sbst.: 5.2 ccm N (24°, 760 mm).

C₂₉H₄₉ON. Ber. N 3.28. Gef. N 3.14.

Der in Äther lösliche Anteil der Acetylamine wurde nach dem Verdunsten des Äthers wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form langer, dünner Nadeln vom Schmp. 216—217° erhalten, die ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr veränderten. Diese Verbindung ist bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion und sei als β -Acetylcholesterylamin²⁾ bezeichnet; wahrscheinlich leitet sich auch das oben beschriebene Benzoylderivat vom Schmp. 203° von diesem β -Cholesterylamin ab.

0.1578 g Sbst.: 0.4708 g CO₂, 0.1625 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 3.7 ccm $\frac{1}{10}$ -NH₃ (Kjeldahl).

C₂₉H₄₉ON. Ber. C 81.42, H 11.56, N 3.28.

Gef. » 81.37, » 11.52, » 3.34.

¹⁾ Auch bei der Reduktion des Cholestenons mit Natrium und Äthylalkohol bildet sich ein Gemisch von isomeren Cholesterinen (Diels und Linn, B. 41, 265 [1908]).

²⁾ Da es vermutlich dem β -Cholesterin entspricht.

Die Mutterlaugen dieses β -Acetylcholesterylamins gaben bei sehr langsamem Verdunsten zwei Arten von Krystallen, zunächst solche des β -Acetats, dann aber auch derbe Säulen, die derartig groß waren, daß sie mit der Pinzette ausgelesen werden konnten. Diese schmolzen schon bei 190° und veränderten ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht; sie besitzen ebenfalls die Zusammensetzung¹⁾ eines Acetylcholesterylamins und seien als γ -Acetylcholesterylammin bezeichnet.

0.2196 g Sbst.: 0.6590 g CO_2 , 0.2287 g H_2O . — 0.1107 g Sbst.: 2.65 ccm $\text{N}/_{10}\text{-NH}_3$ (Kjeldahl).

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{ON}$. Ber. C 81.42, H 11.56, N 3.28.

Gef. » 81.84, » 11.65, » 3.35.

402. Hugo Weil: Über die Einwirkung von Natrium-amalgam auf Naphtholcarbonsäuren.

(Eingegangen am 7. September 1911.)

I. Reduktion von 1.2- und 2.3-Naphtholcarbonsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

1.2-Naphtholcarbonsäure liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in borsaurer Lösung²⁾ in guter Ausbeute den zuerst von Friedländer³⁾ erhaltenen 1.2-Naphtholaldehyd, wenn man durch Zusatz von Bisulfit (dessen saure Reaktion man zweckmäßig durch neutrales Sulfit abstumpft) eine weitergehende Reduktion des Aldehyds verhindert.

2.3-Naphtholcarbonsäure liefert unter ähnlichen Bedingungen einen Tetrahydro-naphthalinaldehyd, der sich wie ein fester Aldehyd verhält und Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduziert.

Von den beiden Naphthalincarbonsäuren wird unter den angegebenen Verhältnissen die α -Säure nicht angegriffen, während die β -Säure eine geringe Menge β -Naphthalinaldehyd, aber keinen kernhydrierten Aldehyd liefert.

Die näheren Angaben finden sich in der Dissertation des Hrn. Hermann Ostermaier, Gießen 1910.

¹⁾ Möglich wäre auch die Formel eines Dihydro-acetyl-cholesterylamins.

²⁾ B. 41, 4147 [1908].

³⁾ B. 41, 1037 [1908].

II. Reduktion substituierter Naphtholcarbonsäuren.

(In Gemeinschaft mit Hrn. Walter Heerdt¹⁾.)

Die Versuche, aus der 2.3-Naphtholcarbonsäure durch Reduktion bei niederen Temperaturen den 2.3-Naphtholaldehyd zu fassen, hatten bis jetzt kein positives Resultat. Allerdings wurde durch Reduktion bei 0° ein öliges Produkt erhalten, dessen Analysenzahlen sich in der Richtung des gesuchten Naphtholaldehydes von denen des Tetrahydronaphthalinaldehydes entfernen; eine Reindarstellung des ersteren hat sich aber einstweilen wegen der geringen Ausbeute des bei der genannten Temperatur nur langsam verlaufenden Prozesses und der Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte nicht ausführen lassen.

Erniedrigt man die Temperatur noch mehr, auf -5° , was durch geeigneten Kochsalz-Zusatz zu der wäßrigen Flüssigkeit und gute äußere Kühlung möglich wird, so wird das Amalgam nur ganz langsam verbraucht, und es wirkt diese lange Dauer der Reaktion offenbar der Bildung des 2.3-Aldehydes entgegen, denn das aus dem Reduktionsprodukte erhaltene Hydrazone hat den Schmp. 106.5° des Hydro-naphthalinaldehyd-hydrazons.

Ferner ergab die Reduktion von Acetyl-, von Amino-, Brom- und Chlor-2-naphthol-3-carbonsäure stets nur den Tetrahydroaldehyd.

Im Gegensatz hierzu ist es nicht gelungen, aus 1.2-Naphtholcarbonsäure, sei es durch Erhöhung der Reaktionstemperatur oder rasches Eintragen von Amalgam einen hydrierten Aldehyd darzustellen. Es entsteht stets 1.2-Naphtholaldehyd.

4-Amino-1.2-naphtholcarbonsäure wurde durch Natriumamalgam in borsaurer Flüssigkeit nicht merklich angegriffen, vermutlich deshalb, weil die Säure unter diesen Bedingungen beinahe vollständig unlöslich ausgeschieden ist.

4-Sulfo-1.2-naphtholcarbonsäure wird unter den vorerwähnten Verhältnissen unter Abspaltung der Sulfogruppe²⁾ in 1.2-Naphtholaldehyd übergeführt.

Brom-1.2-naphtholcarbonsäure gibt bei gewöhnlicher Temperatur und nicht zu großem Überschuß von Amalgam ein Produkt, das größtenteils aus gebromtem Aldehyd besteht, das jedoch auch durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht rein erhalten werden konnte. Die Beimengung ist vermutlich der in seinen Eigenschaften sehr ähnliche halogenfreie Aldehyd, der dann in überwiegender Menge entsteht, wenn man bei höheren Temperaturen oder sehr schnell reduziert.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Gießen 1911.

²⁾ Vergl. auch B. 22, 787 [1889] und 41, 1037 [1908].

Chlor-1-naphthol-2-carbonsäure hingegen gibt in all diesen Fällen den leicht rein darstellbaren Chlor-naphtholaldehyd.

Der Brom- und der Chlor-naphtholaldehyd reagieren in normaler Weise mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und mit aromatischen Aminen unter Bildung Schiffscher Basen.

Experimenteller Teil.

Brom-1-naphthol-2-carbonsäure.

Bereits von Schmitt und Burkard¹⁾ dargestellt ohne nähere Angaben. 95 g Naphtholcarbonsäure in 3 l Eisessig versetzt mit 80 g Brom in Eisessig. Nach 12-stündigem Stehen ist das Bromprodukt ausgeschieden. Kuppelt mit Diazoverbindung unter Abspaltung von Bromwasserstoff; demnach steht das Halogen in *p*-Stellung.

27 g gebromte Säure mit 5.3 g wasserfreier Soda in ca. 3 l Wasser gelöst, dazu 80 ccm 40-proz. Bisulfitlösung, die mit etwas Lauge zur Abstumpfung der sauren Reaktion versetzt war. Reduziert unter Zusatz von 50 g Borsäure mit 190 g 3-proz. Amalgam im Laufe von ca. 12 Stunden, wobei man durch geeignete Zugabe von Salzsäure immer schwach sauer hält.

Ist alles Amalgam verbraucht, so säuert man stark an (mit verdünnter Schwefelsäure), kocht unter Rückfluß den größten Teil der schwefligen Säure fort und destilliert dann im Dampfstrom. Gelbe Nadeln, Schmp. 112°, aus heißem Alkohol. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unverändert löslich in Alkalien. Ausbeute ca. 30 %.

0.1249 g Sbst.: 0.2512 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — Neue Darstellung. 0.1510 g Sbst.: 0.1085 g AgBr.

C₁₁H₇O₂Br. Ber. C 52.59, H 2.78, Br 31.87.

Gef. » 54.85, 54.64, » 3.29, 3.14, » 30.53.

Gemäß den gefundenen Analysenzahlen scheint die Substanz etwas ungebromten Aldehyd hartnäckig festzuhalten.

Phenylhydrazon. Durch Vereinigung einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin in Eisessig. Gelbe Blättchen. Schmp. 159°. 0.0930 g Sbst.: 6.8 ccm N (13°, 719 mm).

C₁₇H₁₃ON₂Br. Ber. N 8.21. Gef. N 8.16.

Schiffsche Basen. 1. Mit Anilin. Orangegelbe Nadeln. Schmp. 161°.

0.1381 g Sbst.: 5.3 ccm N (13°, 719 mm).

C₁₇H₁₃ONBr. Ber. N 4.29. Gef. N 4.29.

2. Mit *o*-Toluidin. Gelbrote Nadeln. Schmp. 188°.

0.1128 g Sbst.: 4.2 ccm N (13°, 716 mm).

¹⁾ B. 20, 2700 [1887].

3. Mit *p*-Toluidin. Gelbrote, große Nadeln. Schmp. 171°.

0.0983 g Sbst.: 4.0 ccm N (15°, 716 mm).

$C_{18}H_{14}ONBr$. Ber. N 4.20. Gef. N 4.14, 4.48.

4. Mit α -Naphthylamin. Rotes, krystallinisches Produkt. Schmp. 196°.

0.1160 g Sbst.: 4.3 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{21}H_{14}ONBr$. Ber. N 3.75. Gef. N 4.09.

Chlor-1-naphthol-2-carbonsäure.

Bisher noch nicht dargestellt. 95 g 1.2-Naphtholcarbonsäure in 2 l Eisessig und Chlor eingeleitet bis zur Gewichtszunahme von 35.5 g. Säure fällt sofort aus. 85 % Ausbeute. Schmp. 228°. Umkrystallisiert aus Alkohol.

0.1272 g Sbst.: 0.2771 g CO_2 , 0.0391 g H_2O .

$C_{11}H_7O_3Cl$. Ber. C 59.32, H 3.14.

Gef. » 59.41, » 3.43.

Bezüglich der Stellung des Halogens vergleiche das bei der gebromten Säure Angegebene.

Chlor-1-naphthol-2-aldehyd.

32 g der gechlorten Carbonsäure neutralisiert mit 5.3 g Soda in 3 l Wasser, dazu Sulfid und Borsäure wie bei der gebromten Verbindung. Reduktion mit 200 g 3-proz. Amalgam; schwach sauer halten mit Salzsäure. Isolierung des Aldehydes wie vorher. Gelbe Nadeln aus heißem Alkohol. Schmp. 103°.

Ausbeute ca. 50 %. Löslichkeit wie bei der Bromverbindung.

0.1317 g Sbst.: 0.3070 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1582 g Sbst.: 0.1048 g AgCl.

$C_{11}H_7O_2Cl$. Ber. C 64.07, H 3.30, Cl 16.90.

Gef. » 63.57, » 3.30, » 16.42.

Oxim. 2 g Aldehyd in Alkohol mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas Lauge 1 Stunde rückfließend gekocht; dann Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmp. 194°.

0.0874 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$C_{11}H_8O_2NCl$. Ber. C 59.72, H 3.62.

Gef. » 60.25, » 3.54.

Phenylhydrazon. Gelbe Blättchen. Schmp. 153°.

0.1284 g Sbst.: 5.3 ccm N (12°, 718 mm).

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 9.44. Gef. N 9.25.

Aldazin. Schwefelsaures Hydrazin mit überschüssigem Natriumacetat in Wasser gelöst, das Glaubersalz mit Alkohol gefällt und das Filtrat mit dem Aldehyd gekocht. Gelbe Nadeln. Schmp. 179°.

0.1080 g Sbst.: 6.5 ccm N (12°, 706 mm).

$C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.69.

Schiffsche Basen. 1. Mit Anilin. Gelbe Nadeln. Schmp. 157°.

0.1096 g Subst.: 4.8 ccm N (14°, 721 mm).

$C_{17}H_{12}ONCl$. Ber. N 4.90. Gef. N 4.87.

2. Mit *o*-Toluidin. Orangegelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 183°.

0.1264 g Subst.: 5.5 ccm N (14°, 718 mm).

3. Mit *p*-Toluidin. Orangegelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 164°.

0.1074 g Subst.: 4.65 ccm N (16.5°, 716 mm).

$C_{18}H_{14}ONCl$. Ber. N 4.74. Gef. N 4.74, 4.79.

4. Mit α -Naphthylamin. Rotgelbe Blättchen. Schmp. 188°.

0.1279 g Subst.: 4.9 ccm N (15.5°, 713 mm).

$C_{21}H_{14}ONCl$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.20.

Natriumsalz des Chlor-1-naphthol-2-aldehydes.

Aus Lösung von 2 g Aldehyd in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Natriumhydroxyd. Gelbe Blättchen.

0.2160 g Subst.: 0.0618 g Natriumsulfat.

$C_{11}H_6O_2ClNa$. Ber. Na 10.09. Gef. Na 9.19.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld sind wir für die gütige Überlassung von Material sehr zu Dank verpflichtet.

München 1911, Chem. Lab. von Dr. H. Weil.

403. J. v. Braun und H. Deutsch: Über das primäre 4-Hexenjodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1911.)

Vor kurzem¹⁾ hat der eine von uns gemeinsam mit W. Sobeckii gezeigt, daß α -Pipecolin sich mit Hilfe von Bromphosphor in ein leicht trennbares Gemenge von 1.5-Dibromhexan, $Br.(CH_2)_4.CHBr.CH_3$, und 1.4.5-Tribromhexan, $Br.(CH_2)_3.CHBr.CHBr.CH_3$, überführen läßt, und — was besonders wichtig war —, daß das Tribromid beim Behandeln mit Magnesium in ätherischer Lösung zu 50 % in die Magnesiumverbindung des primären Hexenbromids, $CH_3.CH:CH.(CH_2)_3.MgBr$, verwandelt wird; da mit dieser dann die verschiedenen weiteren Grignardschen Umsetzungen vorgenommen werden können, so bildet das Tribrom-hexan das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Synthesen, mit deren Hilfe der ungesättigte Hexenrest als Baustein eingefügt werden kann.

¹⁾ B. 44, 1039 [1911].

Mit Rücksicht auf die sehr geringe Anzahl ungesättigter Halogenverbindungen mit etwas weiter stehender Doppelbindung, über die wir bisher verfügen, haben wir uns bemüht, einerseits das Tribromhexan etwas leichter zugänglich zu machen, und andererseits vom Magnesiumhexenbromid aus zum entsprechenden Hexenjodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{J}$, zu gelangen — beides mit recht gutem Erfolg. — Wir stellten vor allem fest, daß die Gegenwart geringer Mengen Piperidin und der isomeren Pipecoline im α -Pipecolin der Isolierung des 1.4.5-Tribrom-hexans nicht hindernd im Wege steht: denn es entstehen aus diesen Basen ausschließlich Dibromide, die beim Fraktionieren beim 1.5-Dibrom-hexan verbleiben und in das höher siedende, nur aus der α -methylierten, cyclischen Base entstehende Tribrom-Derivat nicht hineingelangen. Zweitens stellten wir fest, daß die Verseifung des bei der Pipecolin-Aufspaltung mit entstehenden Benzonitrils, die wir bei früheren Versuchen durch Erhitzen im Rohr vorgenommen hatten, auch in offenen Gefäßen eine so weitgehende ist, daß ein von Benzonitril ganz freies Tribrom-hexan gewonnen werden kann. Seine Darstellung gestaltet sich daher folgendermaßen:

Man geht aus vom käuflichen Erknernschen α -Picolin und scheidet daraus durch fraktionierte Destillation den zwischen 127° und 137° siedenden Anteil aus. Man reduziert, ohne das α -Picolin weiter zu reinigen, mit Natrium und Alkohol, säuert an, treibt den Alkohol ab, macht wieder alkalisch und benzoyliert. Die Benzoylverbindung wird in Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers ohne weitere Reinigung in der früher angegebenen Weise mit Bromphosphor destilliert. Das Destillat gießt man in so viel Eiswasser, daß aus dem Phosphoroxobromid eine ca. 50-prozentige Bromwasserstoffsäure entsteht und kocht auf dem Sandbad 8 Stunden lang, wobei man zweckmäßig von Zeit zu Zeit einige cem Alkohol zusetzt. Das von der gebildeten Benzoesäure durch Alkali befreite bromhaltige Öl lieferte im Vakuum um 100° eine aus Dibrom-hexan und kleinen Mengen der anderen Dibromide bestehende Fraktion, bis 140° folgt ein kleiner, schon tribromid-haltiger Nachlauf, und von 140 — 155° destilliert das Tribrom hexan in so reiner Form über, daß es direkt für die weitere Verarbeitung Verwendung finden kann. Die Ausbeute beträgt fast 30 g aus 100 g rohem Benzoylpipecolin.

Wird das Tribromid in der früher beschriebenen Weise in ätherischer Lösung mit Magnesium umgesetzt und feingepulvertes Jod in die Lösung eingetragen, so wird es energisch unter völliger Entfärbung und schwacher Erwärmung der Flüssigkeit verschluckt. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis die zuerst ganz hell gefärbte Flüssigkeit eine deutliche braune Farbe angenommen hat, setzt verdünnte Säure zu, schüttelt die ätherische Schicht mit Thiosulfat aus, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert. Unter 33 mm erhält man zunächst eine von 65 — 110° (Hauptmenge 80 — 85°) siedende, schwach braun gefärbte

Fraktion, dann steigt die Temperatur schneller, und der Rest destilliert unter andauernder Temperatursteigerung — zum Schluß unter Zersetzung — bis über 160°. Die in diesem Rest enthaltenen Jodverbindungen verdanken ihre Entstehung einer Addition von Jod an Doppelbindungen in der Grignardschen Lösung und lassen die Herausarbeitung bestimmter Verbindungen nicht zu, weshalb man sich mit dem Abdestillieren der niederen Fraktion begnügen kann. Das darin enthaltene Hexenjodid, das seine Entstehung der Umsetzung:

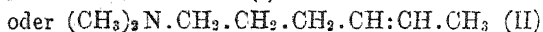
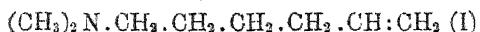
$\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{(CH}_2)_3.\text{MgBr} + 2\text{J} = \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{(CH}_2)_3.\text{J} + \text{JMgBr}$
verdankt, destilliert bei nochmaligem Fraktionieren fast der ganzen Menge nach, nur einen kleinen dunklen Rückstand hinterlassend unter 33 mm bei 70—75° und erweist sich als rein.

0.029 g Sbst.: 0.2277 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$. Ber. J 60.46. Gef. J 60.67.

Es stellt eine nur ganz schwach gefärbte Flüssigkeit von schwachem Geruch dar. Die Ausbeute aus 50 g Tribromhexan beträgt 9—10 g, während 16 g sich theoretisch berechnen unter Berücksichtigung des Umstandes, daß rund 50 % des Tribromids durch das Magnesium in $\text{BrMg.C}_6\text{H}_{11}$ übergeführt werden, während der Rest in bekannter Weise nur des Halogens beraubt wird. Bei der Wohlfeilheit des Ausgangsmaterials und der Möglichkeit, die sämtlichen Operationen in offenen Gefäßen mit größeren Mengen vorzunehmen, wird das Hexenjodid immerhin auch in größerer Quantität ohne besonders große Mühe zu beschaffen sein.

Wir haben das neue ungesättigte Jodid, dessen Konstitution sich aus der ganz exakt bewiesenen Konstitution der Brommagnesium-Verbindung ergibt, zunächst benutzt, um im Gebiete des α -Pipicolins selbst durch einen kleinen Versuch einer noch aufklärungsbedürftigen Frage etwas näher zu treten. Bekanntlich hat Merling¹⁾ gezeigt, daß die Aufspaltung des α -Pipicolins durch erschöpfende Methylierung nach der Seite der Methylkette hin erfolgt, da das entstehende ungesättigte, dimethylierte Amin, $\text{C}_6\text{H}_{11}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, von der (synthetisch dargestellten) Base $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ganz verschieden ist. Es muß, da sein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt den Ringschluß zum Pipicolin-Ring erleidet, einer der Formeln



entsprechen, und Merling entschloß sich für I, da das der Base entsprechende trimethylierte Ammoniumhydroxyd beim Zerfall Diallyl,

¹⁾ A. 264, 310 [1891].

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$, bildet; er stellte dabei aber auch fest, daß neben Diallyl ein zweiter isomerer Kohlenwasserstoff in etwa gleicher Menge entsteht, und seine Versuche, das Diallyl in diesen Kohlenwasserstoff umzuwandeln, hatten keinen Erfolg. Es mußte daher die Frage offen bleiben, ob nicht doch die Base $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ein Gemenge von I und II darstellt, oder auch nur aus II besteht, und ob nicht im letzteren Fall der aus II resultierende Kohlenwasserstoff partiell zum symmetrischen Diallyl isomerisiert wird. Beides ist nun, wie sich mit Hilfe des Hexenjodids zeigen ließ, nicht der Fall.

Behandelt man es mit alkoholischem Trimethylamin, so findet leicht Vereinigung zum quartären Jodid, $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{(CH}_2)_3.\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, statt. Dieses scheidet sich, im Gegensatz zum Jodmethylat der Merlingschen Base $\text{C}_6\text{H}_{11}.\text{N}(\text{CH}_2)_2$, beim Verdunsten des Alkohols als Öl ab und wird aus der alkoholischen Lösung auch durch völlig trocknen Äther nicht wie das Merlingsche Produkt in fester Form, sondern als ein nur allmählich erstarrendes Öl abgeschieden.

0.2577 g Sbst.: 0.2238 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NJ}$. Ber. J 47.21. Gef. J 46.95.

Während das Merlingsche Jodmethylat luftbeständige Blättchen darstellt, ist das neue quartäre Jodid ungemein hygroskopisch und zerfließt an der Luft momentan zu einem gelben Öl. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 110° — die genaue Bestimmung war wegen der großen Zerfließlichkeit nicht durchzuführen —, also rund 20° tiefer als beim Merlingschen Produkt. Man kann also bestimmt sagen, daß eine Base von der Formel II bei der Pipecolin-Aufspaltung nicht entsteht, und daß das Aufspaltungsprodukt einheitlich nach I gebaut sein muß. Die noch offene Frage nach der Entstehung des mit dem Diallyl isomeren Kohlenwasserstoffs hoffen wir bei der Fortsetzung der von dem einen von uns begonnenen Studien über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde¹⁾ der Lösung näher zu bringen.

¹⁾ A. 382, 1 [1911].

404. Hug. Bamberger: Über die Beziehungen zwischen Bis-nitroso-Verbindungen und Arylnitroso-hydroxylaminen.

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

Piloty¹⁾ hat das Verdienst, darauf hingewiesen zu haben, daß die einfachen²⁾ und die sogenannten »Bis«-C-nitrosoverbindungen³⁾ derselben Körperklasse angehören, und daß die einzelnen Glieder, deren Extreme einerseits (etwa) das 2-Brom-2-nitroso-propan⁴⁾ (blaues Öl oder blaue Krystalle; monomolar), andererseits (etwa) das Bis-nitroso-caron⁵⁾ (farblose Krystalle, farblose Lösungen; bimolar) bilden, sich nicht grundsätzlich, sondern nur gradweis von einander unterscheiden. Die Berechtigung der Pilotyschen Ansicht konnte ich durch den Nachweis stützen, daß gewisse, als typisch betrachtete, nur in bimolarem, farblosem Zustand⁶⁾ bekannte Bis-nitroso-Körper befähigt sind, in der Hitze farbige, also jedenfalls Einzelmolekeln enthaltende Lösungen zu bilden, die beim Abkühlen verblassen und bei nochmaligem Erhitzen ihre frühere Farbe (von annähernd gleicher Intensität und ähnlicher Nuance) wieder annehmen.

Bis-nitrosylbenzyl⁷⁾, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO)_2$,

löst sich — nach Beobachtungen, die ich 1902 mit F. L. Pyman machte — in Alkohol, Benzol, Chloroform bei vorsichtigem Erhitzen mit schwach blaugrüner Farbe, welche — offenbar (z. Teil) wegen Umlagerung in Benz-

¹⁾ B. 35, 3090 [1902].

²⁾ V. Meyer, Baeyer, Bamberger, Piloty, Thiele, Wallach, Jul. Schmidt, Harries usw.

³⁾ Behrend und König, B. 23, 1776 [1890]; A. 263, 212, 339; Baeyer, B. 28, 641, 1586 [1895]; 29, 33, 1078 [1896]; Dieckmann, B. 33, 579 [1900]; Wieland, B. 36, 2559 [1903]; 37, 1524 [1904]; A. 328, 154; 329, 225.

⁴⁾ Piloty, B. 31, 454 [1898]. ⁵⁾ Baeyer, B. 28, 641 [1895].

⁶⁾ Nach Baeyer (l. c., 651) sind »sämtliche Bis-nitrosyl-Verbindungen ungefärbt«, und nach Piloty (B. 35, 3091, 3092 [1902]) »können gewisse Glieder nur schwer oder gar nicht in monomolekulare Formen gespalten werden.«

⁷⁾ Behrend und König, Note 3. Diese erhielten (A. 263, 221) bei der Zersetzung von β -Nitroso-benzylhydroxylamin mit Eisessig neben Benzaloxim und Bis-nitrosobenzyl ein Öl, das sie später (A. 263, 344) als Gemisch von Benzylnitrit und Benzylacetat erkannten. Ich vermute, daß das

Öl ein Umwandlungsprodukt von Phenyl-diazomethan, $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} N \\ & \vdots \\ & N \end{smallmatrix}$ (nach Thiele, B. 44, 2522 [1911]: $C_6H_5 \cdot CH:N:N$) (s. Hantzsch und Lehmann, B. 35, 903 [1902]) ist, aus dem erst durch die Wirkung des Eisessigs und der

aldoxim — sehr rasch verblaßt und daher leicht übersehen werden kann. Eisessig löst schon in der Kälte mit derselben (äußerst schwachen) blaugrünen Farbe, die beim Erwärmen intensiver wird, dann aber ebenfalls sehr rasch verschwindet. Unter gewissen, schwer reproduzierbaren Umständen erhält man beim Erhitzen der Krystalle eine grünblaue, rasch in Gelb übergehende Schmelze.

Die 1905 erschienene Dissertation von K. Gundlach enthält in einem historischen Überblick des allgemeinen Teils eine Tabelle aller bis jetzt dargestellten Bis-nitrosyl-Verbindungen, in der es vom Bis-nitrosylbenzyl u. a. heißt (als ob die Tatsache schon bekannt wäre): »Sehr leicht in Chloroform mit grünblauer Farbe löslich.« Dies ist von keinem erwähnt, der bisher etwas über Bis-nitrosyl veröffentlicht hat.

Als ich mit meinem früheren Privatassistenten, Hrn. Raskin, salzsaures β -Benzyl-hydroxylamin mittels Chlorkalklösung zu Bis-nitrosylbenzyl oxydieren wollte, erhielt ich unter gewissen Umständen blaugrüne Nadeln, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton schwach blau waren, beim Waschen mit Äther fast farblos wurden und Chlor enthielten. Ich bin nicht in der Lage, diese — auf die Existenz eines auch in starrem Zustand farbigen Bis-nitrosylbenzyls hinweisende — flüchtige Beobachtung zu verfolgen, würde mich aber freuen, wenn dies von anderer Seite geschähe.

d-Bis-nitrosocaron¹⁾, $(C_{10}H_{15}NO)_2$,

von welchem ich eine Probe der Freundlichkeit des Hrn. v. Baeyer verdanke, löst sich beim Erwärmen in *Eisessig* zunächst farblos auf; nach 20–30 Sekunden wird die Flüssigkeit hell grünblau; bei sofortigem Abkühlen wird sie noch nicht farblos, aber erheblich grünstichiger, was wohl geringer Zersetzung zuzuschreiben ist. Erst nach etwa 50 Minuten langem Stehen ist die Farbe (schwach grünstichig) gelb, nach kurzem, vorsichtigem Erwärmen wird sie wieder hell grasgrün²⁾ (etwas gelbstichig).

Die kalt bereitete, ganz farblose *Benzol-Lösung* wird bei gelindem Erwärmen nach 20–30 Sekunden azurblau und, wenn sie wenige Minuten stehen bleibt, (gelbstichig) grün²⁾. Diese Farbe besteht bei Zimmertemperatur einige Zeit, wird aber nach etwa viertelstündigem Aufbewahren rein gelb. Bei abermaligem Erwärmen kehrt die (gelbstichig) grüne Farbe zurück — anscheinend mit etwas geringerer Intensität.

(bei der Zersetzung des Nitroso-benzylhydroxylamins auftretenden) salpetrigen Säure das Gemisch jener Benzylester entstand (vergl. Bamberger, B. 31, 582 [1898]; Bamberger und Lublin, B. 42, 1682 [1909]). Vielleicht läßt sich diese Vermutung auf ihre Richtigkeit prüfen, wenn man Nitroso-benzylhydroxylamin unter Ausschluß von Eisessig und Wasser in absolutem Äther mit Amyl- oder Äthylnitrit zusammenbringt.

¹⁾ B. 28, 641, 1596 [1895].

²⁾ Die Änderung der Nuance beruht ohne Zweifel auf partieller Zersetzung.

Die *Chloroform-Lösung* zeigt die nämlichen Erscheinungen, nur ist die bei schwachem Erwärmen eintretende Farbe hell grünlichblau¹⁾. Auch hier wird die beim Stehen gelb gewordene Flüssigkeit beim Wiedererwärmen hellgrün. Dieser Farbwechsel kann einige Male wiederholt werden.

Die zunächst farblose, *alkoholische Lösung* wird beim Erwärmen innerhalb 20–30 Sekunden hellblau, ohne daß sich die Farbe beim Abkühlen ändert. Erst nach halbstündigem Verweilen bei Zimmertemperatur ist die Lösung (bis auf einen schwach bläulichen Stich) wieder farblos geworden, wird aber bei nochmaligem kurzem Erwärmen — man darf sogar einige Zeit aufkochen — hell grünlichblau, welche Farbe beim Abkühlen einige Zeit unverändert bleibt.

Offenbar erfordert der Übergang der farblosen in die farbigen Lösungen (beim Erwärmen) etwas mehr Zeit als bei den gleich zu besprechenden Pseudonitrositen, wie auch umgekehrt die Farbe der erwärmten Lösungen beim Caron-Derivat länger bestehen bleibt.

Isosafrol-Pseudonitrosit²⁾, $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\text{O}} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}) - \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Eisessig löst bei schwachem Erwärmen mit hell bläulichgrüner Farbe, die beim Abkühlen zu schwachem Gelb verblaßt und beim Wiedererwärmen zurückkehrt. Dies Farbenspiel kann nicht zu oft wiederholt werden, da beim Erhitzen Zersetzung eintritt. *Benzol* verhält sich ähnlich wie Eisessig, doch kann der Farbwechsel viel öfter konstatiert werden, da die heiße Benzollösung haltbarer ist. Für *Chloroform* gilt das beim Benzol Gesagte, nur ist die Farbtintensität der warmen Lösung etwas schwächer.

Anethol-Pseudonitrosit³⁾, $\left(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO}) - \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3 \right)_2$.

Für die *Eisessig-Lösung* gilt das beim Isosafrol-Abkömmling Bemerkte — nur ist die Nuance der warmen Lösung etwas bläustichiger (grünblau). Die in der Hitze schwach grünblaue *Benzol-Lösung* wird beim Abkühlen fast farblos, beim Erhitzen kehrt die Farbe zurück. Der Farbwechsel kann oft wiederholt werden; man darf sogar einige Zeit aufkochen, ohne daß die grünblaue Farbe verschwindet. Die Lösung in *Chloroform* verhält sich ähnlich wie die in *Benzol*.

Wieland⁴⁾ bemerkt, daß sich Anethol-Pseudonitrosit »in Eisessig beim Erwärmen anfangs mit grüner Farbe löse, sich aber rasch zersetze« und »reith«⁵⁾ den von Piloty aufgeführten Beweisen für die strukturelle Zusammengehörigkeit sämtlicher C-Nitroso-Körper die Beobachtung an, daß sich die Pseudonitrosite

¹⁾ Vergl. Fußnote 2, S. 3067.

²⁾ A. Angeli, R. A. L. [5] 9, 42 [1900]; 10, 305 [1901].

³⁾ Dies Präparat (Wieland, A. 329, 261) verdanke ich — wie auch das Isosafrol-Pseudonitrosit — der Freundlichkeit des Hrn. Wieland in München.

⁴⁾ A. 329, 262.

⁵⁾ ibid. 231, 232.

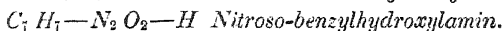
in Essigester, z. T. auch in Eisessig, mit intensiv grüner Farbe lösen, wobei ohne Zweifel sekundäre Nitrosokörper der Form $-\text{CH}(\text{NO})-\text{CH}(\text{NO}_2)$ gebildet werden,« fügt aber hinzu, daß »sich bei den untersuchten Pseudonitrositen keine Andeutung . . . der Desmotropie-Erscheinung



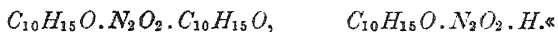
feststellen ließ, man müßte denn als Spur einer solchen den Umstand betrachten, daß die Essigesterlösung in der Kälte, wenn das bimolekulare Pseudonitrosit auskristallisiert, ihre grüne Farbe verliert.«

Nach meinen Beobachtungen dürfte an der »Desmotropie-Erscheinung« auch bei den Pseudonitrositen kein Zweifel bestehen. Daß zur Hauptsache (wie beim Bis-nitrosylbenzyl und andern Bis-nitroso-Körpern) eine andersartige Zersetzung beim Erwärmen der Lösungen stattfindet, soll selbstredend nicht bestritten werden.

Baeyer glaubt¹⁾, daß »Bis-nitrosylbenzyl und Nitroso-benzylhydroxylamin in dem Verhältnis von Äther zu Alkohol stehen, wenn man die Bis-nitroso-Gruppe N_2O_2 dem Sauerstoffatom vergleicht:



Dafi diese Ansicht begründet ist — fährt Baeyer fort — habe ich dadurch dargetan, dafi es mir gelang, das Bis-nitrosyl-caron durch Salzsäure oder Schwefelsäure in einer Weise zu spalten, welche der Rückbildung des Äthers zu Alkohol mittels Mineralsäuren entspricht. So gelangte ich vom Bis-nitrosyl-caron zur Caron-bisnitrosylsäure:



Auch Piloty²⁾ und Wieland³⁾ halten diesen Beweis für stichhaltig.

Ich glaube, die Umwandlung des Bis-nitrosylcarons, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\cdot\text{NO})_2$, in Caron-bisnitrosylsäure, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})\text{N}<\begin{smallmatrix}\text{NO}\\\text{OH}\end{smallmatrix}$, in anderer Weise deuten zu können, und zwar so, daß der Vergleich des Verhältnisses dieser Stoffe mit dem von Alkohol und Äther unbegründet erscheint.

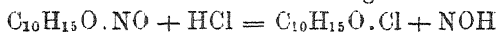
Von der Tatsache ausgehend, daß alle C-Nitroso-Körper monomolare Lösungen zu bilden vermögen und daß die bimolaren Formen zweifellos energieärmer als die monomolaren sind, betrachte ich die letzteren als Träger der Reaktionen aller C-Nitroso-Verbindungen — auch derjenigen der bisnitrosierten. Beim Übergang des Bis-nitrosylcarons in Caron-bisnitrosylsäure entsteht — so nehme ich an — zu-

¹⁾ B. 28, 642, 643 [1895].

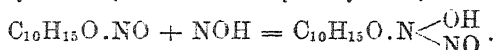
²⁾ B. 35, 3091 [1902].

³⁾ A. 329, 244, 245, 247.

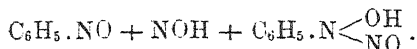
erst monomolares Nitrosylcaron¹⁾; dies zerfällt unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff in Chlorcaron und Angelis Nitroxyl NOH:



und letzteres vereinigt sich mit einem zweiten Mol. Nitrosocarone zu Caron-bisnitrosylsäure (Caron-nitrosohydroxylamin):

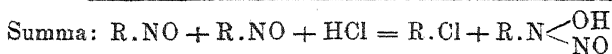
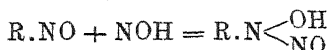
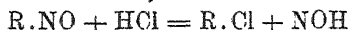
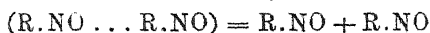


Ich denke, man wird diese Hypothese zulässig finden, wenn man sich zwei Tatsachen gegenwärtig hält: die Angreifbarkeit der C-Nitroso-Körper durch chemische Mittel und vor allem die Angelische²⁾ Synthese des Nitroso-phenylhydroxylamins³⁾ aus Nitrosobenzol und Nitroxyl:



Wenn eine Analogie zwischen der Angelischen und der Baeyerschen Reaktion besteht — eine wohl kaum zu bestreitende Möglichkeit —, so wird dem von Baeyer gezogenen Schluß bezüglich des Verhältnisses von Bisnitroso-Körpern zu Nitroso-hydroxylaminen der sichere Boden entzogen.

Meine Erwägungen stützen sich auf Beobachtungen aus Baeyers eigenen Arbeiten. Bis-nitrosylmenthon⁴⁾ läßt sich durch alkoholische Salzsäure in Menthon-bisnitrosylsäure (Menthon-nitrosohydroxylamin) und Chlormenthon, desgleichen Bis-nitrosopulegon⁵⁾ in Pulegon-bisnitrosylsäure (Pulegon-nitrosohydroxylamin) und Chlorpulegon zerlegen⁶⁾. In beiden Fällen entsteht also aus der Bisnitrosyl-Verbindung neben dem substituierten Nitrosohydroxylamin ein stickstoff-freies, chlorhaltiges Derivat. Diese Tatsachen lassen sich durch die Gleichungen:



ausdrücken.

¹⁾ Vergl. Baeyers Bemerkung, B. 29, 1079 [1896], auf der folgenden Seite zitiert.

²⁾ Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs (Ahrens-Herzsches Sammlung), S. 37.

³⁾ Über die Formel des letzteren s. z. B. B. 42, 3572 [1909].

⁴⁾ Baeyer, B. 28, 1586 [1895].

⁵⁾ Baeyer, B. 29, 1079 [1896].

⁶⁾ Vergl. auch Baeyers Spaltung des Bisnitrosylcarons in Caron-bis-nitrosylsäure und Dichlor- (bezw. Dibrom-)tetrahydrocarvon. B. 28, 1596 ff. [1895].

Bei Besprechung des Bis-nitrosopulegons¹⁾ sagt Baeyer, daß »wahrscheinlich zuerst eine wahre (sekundäre) Nitroso-Verbindung entsteht«. Diese Worte lassen mich hoffen, daß der verehrte Meister obige Bemerkungen über das Verhältnis von Bisnitrosyl- zu Nitrosohydroxylaminverbindungen nicht ablehnen wird.

Meine Ansichten über einfache und Bisnitroso-Verbindungen decken sich im wesentlichen mit denen Pilotys. Auch ich halte die Biskörper für »Molekularadditionen«²⁾ und stelle die Klasse der C-Nitroso-Verbindungen dem Stickstoffdioxyd³⁾ zur Seite. Die Annahme einer besonderen »Bisnitrosyl-Gruppe« erscheint mir unnötig; ich stimme mit Gundlach⁴⁾ überein, der die Reduzierbarkeit der Bisnitroso-Körper zu Hydrazinderivaten nicht zugunsten der Annahme einer solchen Atomgruppe verwertet wissen will. Seine Argumente können dahin ergänzt werden, daß eine wäßrige Lösung von β -Benzylhydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Luftsauerstoff zu Abkömmlingen des Diamids⁵⁾ oxydiert wird. (zu Benzyliden-benzhydrazid, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, und symmetrischem Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.)

Anhang.

Ich benutze die heutige Gelegenheit, da sich künftig vielleicht keine mehr darbietet, zu folgender, nachträglicher Bemerkung über eine die C-Nitroso-Körper betreffende Beobachtung:

Beim Ansäuern einer alkalischen Nitroäthan-Lösung entsteht eine himmelblaue, sehr vergängliche Farbe, welche Bamberger und Rüst⁶⁾ geneigt sind, der vorübergehenden Anwesenheit von Nitroso-äthylalkohol,

$CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NO \\ \searrow OH \\ \downarrow H \end{smallmatrix}$, zuzuschreiben; Bamberger und Scheutz⁷⁾ fanden Ähnliches

bei der Oxydation von Acetoxin mit Sulfopersäure. In beiden Fällen ent-

¹⁾ Vergl. Fußnote 5, S. 3070.

²⁾ Unter diesen von Berzelius und Kekulé eingeführten und von A. Werner neu begründeten und spezialisierten Begriff würde — im Sinne des letzteren — auch das (monomolare) Dichlor-nitrosohexan von Piloty und Steinbock (B. 35, 3109 [1902]) fallen.

³⁾ Piloty, B. 31, 220 [1898]; J. Schmidt, B. 35, 2324 [1902]; A. Staudinger, B. 44, 525 [1911].

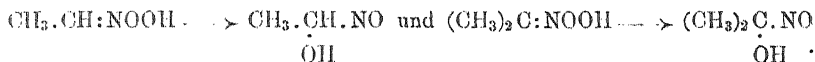
⁴⁾ Dissertation, Erlangen 1905; bei O. Piloty ausgeführt und mir von diesem im vorigen Jahr freundlichst übersandt.

⁵⁾ Bamberger und Szolayski, B. 33, 3193 [1900].

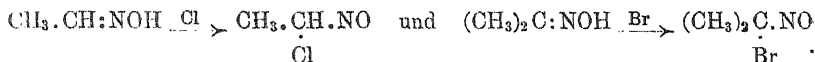
⁶⁾ B. 35, 47 [1902].

⁷⁾ B. 34, 2031 [1901].

steht zunächst eine Nitronsäure, $R:NOOH$ ¹⁾, die sich sehr wohl in einen Nitrosoalkohol umwandeln könnte:



Derartige Reaktionen wären der von Piloty²⁾ bei Oximen aufgefundenen vergleichbar:



Da aber Nitronsäuren durch freiwillige Zersetzung (Abspaltung von HNO_2) leicht in Pseudonitrole³⁾ übergehen: $<NOOH \rightarrow \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$, so wäre es auch möglich, daß die oben besprochenen Färbungen auf einer solchen Umwandlung beruhen.

Ein »sekundäres« Pseudonitrol, $CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$, könnte nach den Untersuchungen von J. Schmidt⁴⁾, sowie Piloty und Steinbock⁵⁾ existenzfähig sein und brauchte sich nicht spontan in die Nitrolsäure $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ N \cdot OH \end{smallmatrix}$ umzulagern. Übrigens ist es nicht ausgeschlossen, daß sich auch diese unter den Zersetzungsprodukten der Äthyliden-nitronsäure $CH_3 \cdot CH:NOOH$ vorfindet.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

405. E. Wedekind und F. Paschke: Das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform und die kryoskopische Messung einer Zerfallsgeschwindigkeit.

[43. Mitteilung⁶⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform haben wir schon kurz erwähnt⁷⁾, daß die bisher untersuchten quartären Ammoniumsalze nicht nur in Chloroform, sondern auch in Bromoform stark assoziiert sind, und

¹⁾ Bez. des Namens s. B. 35, 54 [1902]. Bildung der Nitronsäuren bei Oxydation von Oximen s. Bamberger und Seligman, *ibid.*, S. 3884.

²⁾ B. 31, 452 [1898]; 35, 3114 [1902]; s. a. Bamberger, B. 43, 2354 [1910].

³⁾ Bamberger und Seligman, B. 35, 3886 [1902]; 36, 703, 707 [1903].

⁴⁾ B. 35, 2323 [1902]. ⁵⁾ *ibid.*, S. 3101.

⁶⁾ Die vier letzten Mitteilungen siehe Ph. Ch. 73, 118 ff. [1910]; B. 43, 1303, 2707 [1910]; 44, 1406 [1911].

⁷⁾ Ph. Ch. 73, 119 [1910]; vergl. auch B. 41, 2661 [1908].

zwar sowohl die Halogenide wie auch die Salze von sauerstoffhaltigen Säuren.

Bromoform hat den großen Vorzug, daß man die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode vornehmen kann; da der Gefrierpunkt des Bromoforms bei $+7.5^{\circ}$ liegt, befindet man sich in nicht allzu großer Entfernung von der Zimmertemperatur, bei welcher die meisten Messungen über die Autoracemisation bzw. den Zerfall der asymmetrischen Ammoniumsalze ausgeführt worden sind. Es war damit auch die Aussicht vorhanden, den Zerfall der Salze kryoskopisch verfolgen und mit den auf polarimetrischem, analytischem und elektrischem Wege gewonnenen Resultaten vergleichen zu können.

Wir verwendeten für unsere Messungen ein alkoholfreies¹⁾, stets frisch dargestelltes und durch wiederholtes Ausfrieren gereinigtes Bromoform; es wurde immer unter Ausschluß von Tageslicht gearbeitet. Um die Genauigkeit der Bestimmungen mit Bromoform als Lösungsmittel kennen zu lernen, wurden zunächst einige Messungen mit bekannten Substanzen ausgeführt, bei denen Komplikationen nicht zu erwarten waren. Den Bestimmungen wurde die von Walden zu 151 angegebene Gefrierkonstante zugrunde gelegt.

Anthracen. 0.0978 g Sbst. in 50.33 g Bromoform: 0.163° Depression. —
0.1423 g Sbst. in 50.33 g Bromoform: 0.240° Depression.

$C_{14}H_{10}$. Ber. M 178. Gef. M 180, 178.

Jod. 0.0994 g Sbst. in 50.92 g Bromoform: 0.118° Depression.

J_2 . Ber. M 254. Gef. M 250.

Einige quartäre asymmetrische Ammoniumsalze ergaben dann folgende Resultate:

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid. 0.3650 g
Sbst. in 50.45 g Bromoform: 0.155° Depression.

$C_{17}H_{22}NBr$. Ber. M 320. Gef. M 704.8.

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid. 1.0300 g
Sbst. in 60.86 g Bromoform: 0.332° Depression.

$C_{17}H_{20}NBr$. Ber. M 318. Gef. M 765.1.

Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid. 0.1595 g
Sbst. in 55.69 g Bromoform: 0.055° Depression.

$C_{17}H_{22}NJ$. Ber. M 366.8. Gef. M 786.

Isobutyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid. 0.0893 g
Sbst. in 30.3 g Bromoform: 0.059° Depression.

$C_{18}H_{24}NJ$. Ber. M 380.8. Gef. M 754.

¹⁾ Dem käuflichen Bromoform wird immer etwas Alkohol (ca. 4%) zugesetzt, um es haltbar zu machen; vergl. K. Feist und Ch. Garnier, Ar. 249, 458 [1911].

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammonium-*d*-camphersulfonat.
0.4033 g Subst. in 50.14 g Bromoform: 0.126° Depression.

$C_{27}H_{35}O_4NS$. Ber. M 471. Gef. M 964.

Mit den Haloidsalzen mußte möglichst schnell gearbeitet werden, um die dem Zerfall der Salz-molekeln entspringenden Fehler tunlichst zu vermeiden; da die Zerfallsgeschwindigkeit der Jodide größer¹⁾ ist, als diejenige der Bromide, sind die Bestimmungen mit den Jodiden weniger genau²⁾.

Die quartären Ammoniumsalze sind also (und zwar auch das Camphersulfonat) in Bromoform stark assoziiert; es sind im wesentlichen Doppelmolekeln vorhanden. Das stimmt nicht nur mit unseren eigenen Erfahrungen über das Verhalten von Chloroform-Lösungen überein, sondern im wesentlichen auch mit den kürzlich publizierten Beobachtungen von W. E. St. Turner³⁾, sowie von A. Hantzsch und O. K. Hofmann⁴⁾ für Chloroform-Lösungen verschiedener Amin- und Ammoniumsalze. Der Assoziationsfaktor ist zwar in vielen Fällen höher; indessen handelt es sich dann fast ausnahmslos um Salze der aliphatischen Reihe. Quartäre Ammoniumsalze mit aromatischen Radikalen sind unseres Wissens sonst nicht untersucht worden. Der Assoziationsfaktor von Salzen fettaromatischer Tertiärbasen ist übrigens nach Turner durchweg nicht wesentlich höher als 2. Hantzsch und Hofmann⁵⁾ geben an, daß die Molgewichte von substituierten Ammoniumsalzen in Chloroform schon durch Spuren von Wasser zu niedrig gefunden werden, und regen deswegen an, unsere früheren — durch Verteilungsversuche zwischen Chloroform und Wasser — gewonnenen Resultate⁶⁾ durch Molgewichts-Bestimmungen in siedendem, absolutem Chloroform nachzuprüfen, in der Erwartung, daß die von uns untersuchten Salze dann einen höheren Assoziationsgrad zeigen würden. Wir haben aber in der betreffenden Arbeit schon darauf hingewiesen, daß ebullioskopische Messungen hier nicht in Betracht kommen können, da das speziell untersuchte

¹⁾ Vergl. E. und O. Wedekind und F. Paschke, B. 41, 1032 [1908].

²⁾ Um uns zu orientieren, haben wir auch eine Molekulargewichts-Bestimmung mit dem Salz einer Tertiärbase ausgeführt, und zwar mit dem Triäthylamin-hydrochlorid.

0.2238 g Subst. in 60.55 g Bromoform: 0.251° Depression.

$C_6H_{16}NCl$. Ber. M 137.5. Gef. M 223.

Dieser Wert stimmt der Größenordnung nach mit einem der Werte überein, die Hantzsch und Hofmann (B. 44, 1779 [1911]), sowie Turner (loc. cit.) kürzlich in Chloroform auf ebullioskopischem Wege ermittelt haben.

³⁾ Soc. 99, 880 [1911]. ⁴⁾ B. 44, 1776 [1911]. ⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ E. Wedekind und F. Paschke, Ph. Ch. 73, 118 [1910].

Salz — Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid — in chloroformischer Lösung schon bei Zimmertemperatur einen meßbaren Zerfall¹⁾ erleidet, und daher bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels völlig gespalten ist²⁾. Da Chloroform und Bromoform sich hinsichtlich ihrer Wirkung auf Ammoniumsalze nach den bisherigen Erfahrungen ganz analog verhalten³⁾, so kann man wohl aus unseren obigen, in Bromoform-Lösungen gewonnenen Werten schließen, daß Salze vom Typus des Propyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromides auch in ganz trockenem Chloroform wirklich dimolekular sind. Damit steht auch unsere Berechnung der wahren Geschwindigkeitskonstante — ohne Gang und unabhängig von der Konzentration — in Einklang; denn diese beruht auf der Annahme von Doppelmolen bzw. eines von der Verdünnung abhängigen Gleichgewichtes zwischen einfachen und doppelten Molen und führte zu dem von uns erwarteten Resultat⁴⁾.

Es scheint übrigens noch ein weiterer Unterschied zwischen fetten und gemischt-aromatischen quartären Ammoniumsalzen zu bestehen: nach Hantzsch und Hofmann sind die Molgewichte der Tetraalkyl-ammoniumsalze von der Verdünnung unabhängig. Wir haben zwar mit den Bromoform-Lösungen unserer Salze nach dieser Richtung keine Versuche gemacht, aber in den Chloroform-Lösungen haben wir nach den früheren Untersuchungen ein ausgesprochenes Verdünnungsphänomen vor uns: die einfachen Mole nehmen mit der Verdünnung auf Kosten der Doppelmole zu. Jedenfalls wird man in Übereinstimmung mit den Ansichten von Turner, sowie von Hantzsch und Hofmann auch in den Bromoform-Lösungen unserer Salze nur Molekular-Assoziationen und nicht Polymerien anzunehmen haben. Die Natur der mit dem Stickstoff verbundenen Radikale scheint aber — nach den bisherigen Beobachtungen an Chloroform-Lösungen zu urteilen — nicht nur auf den Assoziationsgrad, sondern auch auf die Beständigkeit der Komplexe bei der Verdünnung von Einfluß zu sein. Turner hat die Molekular-Assoziation als die Inversion der Ionisation bezeichnet, d. h. Salze, welche von Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante assoziiert sind, zeigen in

¹⁾ »Korrigierte« Geschwindigkeitskonstante bei 25° $K' = 2.4 \cdot 10^{-4}$; vergl. Wedekind und Paschke, Ph. Ch. **73**, 123.

²⁾ Die früheren Messungen wurden mit dem Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid ausgeführt; vergl. E. Wedekind, Ph. Ch. **45**, 242 [1903] und H. v. Halban, ebenda **67**, 151 [1900].

³⁾ Die Zerfallskonstanten bei 25° sind z. B. gleich groß; vergl. B. **41**, 1033 [1908].

⁴⁾ Vergl. Ph. Ch. **73**, 121 und 123 [1910].

Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante elektrolytische Dissoziation. Wir haben schon früher gezeigt¹⁾, daß unsere asymmetrischen Ammoniumsalze, welche in Chloroform stark assoziiert sind, nicht nur in Wasser, sondern auch in absolutem Alkohol gute Leiter sind; wir fügen jetzt eine kryoskopische Bestimmung in Wasser hinzu.

Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid.

0.2995 g Subst. in 22.4 g Wasser: 0.155° Depression.

$C_{17}H_{20}NBr$. Ber. M 318. Gef. M 158.

Danach ist dieses Salz in ca. 1.3-prozentiger wäßriger Lösung weitgehend in die Ionen gespalten.

Über die Ursache der Assoziation der Salzmolekeln läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen; da das Camphersulfonat²⁾ ebenso assoziiert ist, wie die Halogenide, so wird man mit Turner von der Heranziehung der Restaffinitäten irgend eines ungesättigten Elementes absehen können. Aber auch die Annahme von elektrischen Kräften nützt uns nichts, da die Assoziation als solche nur durch die Natur des Lösungsmittels bedingt wird; es liegt also näher, an Kräfte zu denken, welche von den nicht dissoziierenden Medien ausgehen. Der Dissoziationskraft der hydroxylhaltigen Medien würde die Assoziationskraft des Chloroforms und Bromoforms gegenüberstehen.

Kryoskopische Messung der Zerfallsgeschwindigkeit eines Salzes in Bromoform.

Der Zerfall der vier Halogensalze, deren Molekulargewichte oben mitgeteilt wurden, macht sich natürlich bemerkbar, wenn man den Gefrierpunkt der Bromoform-Lösung nach einiger Zeit von neuem bestimmt; die Depression nimmt zu. Es mußte also möglich sein, die Zerfallsgeschwindigkeit in Bromoform auf kryoskopischem Wege zu messen. Dieser Absicht stellten sich indessen zwei Schwierigkeiten entgegen, eine praktische und eine theoretische.

Zunächst macht sich bei zeitlichen Beobachtungen — es war bei den Bromiden mit einer Versuchsdauer von 80—90 Stunden zu rechnen — die Zersetzlichkeit des Bromoforms unangenehm bemerkbar; der Schmelzpunkt erniedrigt sich allmählich von selbst zuerst schnell, später langsamer. Wir beobachteten, daß die Gefrierpunkte der Lösungen von Jod und Anthracen (s. o.) langsam um den gleichen Be-

¹⁾ Vergl. Ph. Ch. 73, 125; B. 44, 1408 [1911].

²⁾ Turner (a. a. O.) hebt hervor, daß das Tetrapropyl-ammoniumnitrat auch assoziiert ist, und zwar stärker als das Jodid.

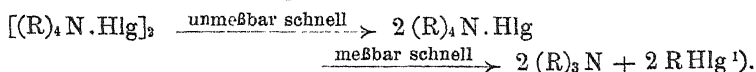
trag fielen, wofür nur Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels, nicht die gelösten Stoffe, verantwortlich sein konnten. In der Lösung eines quartären Ammoniumsalzes mußte also die durch deren Zerfall bewirkte Depression um den Betrag vergrößert werden, welcher der Veränderung des Bromoforms selbst zukommt. Dieser Einfluß wurde dadurch ausgeschaltet, daß zeitliche Beobachtungen der Salzlösung und einer Jodlösung gleichzeitig ausgeführt wurden; die Depressionszunahme der letzteren wurde dann von derjenigen der Salzlösung in Abzug gebracht. Die Korrektur war nicht bedeutend, wie folgende Zahlen zeigen:

Jodlösung nach 94 Stdn.: Erniedrigung des Gefrierpunktes um 0.030° ,
 Salzlösung » 94 » : » » » » 0.465° .

Bei allen Messungen befanden sich die Lösungen in einem vollkommen geschlossenen Gefriergefäß mit elektromagnetischem Rührer und waren völlig vor Licht und Luft geschützt.

Die zweite Schwierigkeit bestand in der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante für die monomolekulare Reaktion, welche im vorliegenden Falle wegen der Assoziationerscheinungen eine Modifikation notwendig machte, die sich aus folgender Überlegung ergab.

Es wird vorausgesetzt, daß das Ammoniumsalz direkt nach der Auflösung im wesentlichen in Form von Doppelmolen vorhanden ist, welche entsprechend dem für Chloroform-Lösungen aufgestellten Schema nachstehender Reaktionsfolge unterworfen sind:



Aus einem Molekelkomplex müssen somit vier neue Molekeln entstehen; sind zu Beginn a Molekeln in der Lösung und zerfallen innerhalb einer gewissen Zeit x davon, so sind alsdann $(a - x) + 4x$ oder $a + 3x$ Molekeln vorhanden. Ist nun die Depression von a Molekeln $= \Delta_0$ und die Depression von $a + 3x$ Molekeln $\Delta_t = \Delta_0 + 3\Delta_x$, so ist die Depression der zerfallenen Molekeln (x) $\Delta_x = \frac{\Delta_t - \Delta_0}{3}$.

Setzt man diese Werte in die Gleichung der Reaktion erster Ordnung $k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ ein, so hat man für den vorliegenden Fall $k = \frac{1}{t} \lg \cdot \frac{3\Delta_0}{4\Delta_0 - \Delta_t}$.

¹⁾ Da die kryoskopische Bestimmung scheinbar nur Doppelmolekeln anzeigt, so ist für die Berechnung mit Depressionen die Annahme eines Zerfalles der letzteren in Halogenalkyl und Tertiärbase zulässig, obwohl der Weg nur über die einfachen Molekeln gehen kann.

Der kinetische Versuch wurde mit dem inaktiven Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid ausgeführt.

1.03 g Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid
in 60.86 g Bromoform.

t	Depression	k
0	0.332	—
1080	0.477	$6.3 \cdot 10^{-5}$
2880	0.604	$4.8 \cdot 10^{-5}$
4320	0.690	$4.5 \cdot 10^{-5}$
5640	0.762	$4.4 \cdot 10^{-5}$

Parallel mit der kryoskopischen Geschwindigkeitsmessung wurde annähernd bei derselben Temperatur mit einer Lösung der aktiven Modifikation eine Messung auf polarimetrischem Wege ausgeführt.

d-Allyl-methyl-benzyl-phenyl-ammoniumbromid
in Bromoform.

t	α	k
0	+ 4.37°	—
360	+ 4.15°	$6.1 \cdot 10^{-5}$
3030	+ 2.87°	$6.0 \cdot 10^{-5}$
4530	+ 2.06°	$7.2 \cdot 10^{-5}$
11220	+ 0.63°	$7.5 \cdot 10^{-5}$

Es war zwar nicht möglich, die Bedingungen für die beiden Meßmethoden ganz gleich zu gestalten (während der kryoskopischen Messung entfernt man sich vorübergehend von der Zimmertemperatur); man sieht aber, daß die beiden Anfangswerte ziemlich gut übereinstimmen. Die weiteren Werte für k der kryoskopischen Messung werden allmählich kleiner, während diejenigen der polarimetrischen Messung den bekannten steigenden Gang zeigen, dessen Ursache schon früher klargestellt wurde. Die Fortsetzung der Versuche¹⁾ ergab dann Folgendes: Als sich der Gefrierpunkt der einen Lösung nicht mehr änderte und auch die andere ihre Aktivität fast völlig eingebüßt hatte, konnte dennoch in beiden — durch Fällung mit Äther — ein Salzgehalt von etwa 50 % der ursprünglich aufgelösten Menge nachgewiesen werden. Hieraus erklärt sich der fallende Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten der kryoskopischen Messung: es wird hier die Geschwindigkeit einer Gleichgewichtsreaktion gemessen und nach der Formel für eine praktisch

¹⁾ Die erhaltenen Zahlen sind in den Tabellen nicht mehr mitgeteilt, da sie natürlich nicht mehr zuverlässig sind.

zu Ende gehende Reaktion berechnet, so daß eine Übereinstimmung der Konstanten nur zu Anfang möglich ist, d. h. solange sich die Gegenreaktion nicht oder nur wenig bemerkbar macht¹⁾. Bei der polarimetrischen Messung hingegen handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang — die zeitliche Abnahme der Drehung —; auf diesen kann das allmählich sich zurückbildende, aber inaktiv gewordene Salz keinen Einfluß haben, und man erhält daher auch nach längeren Zeiten konstante Zahlen mit der Geschwindigkeitsformel für die einseitig verlaufende Reaktion, wenn man nur den Dissoziationsgrad der Doppelmole berücksichtigt, entsprechend der früher abgeleiteten Formel $\frac{1}{t} \lg \frac{a \cdot x}{a \cdot x - y}$ ²⁾.

Daß der Drehungsrückgang gleichmäßig zu Ende geht und dennoch eine gewisse Menge inaktiven Salzes vorhanden ist, erscheint auf Grund der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichtes³⁾ selbstverständlich. Andererseits kann in den beiden, eben besprochenen, kinetischen Messungen ein indirekter experimenteller Beweis dieser dynamischen Grundanschauung erblickt werden, da ohne diese nicht einzusehen ist, warum die auf kryoskopischem und polarimetrischem Wege erhaltenen Konstanten differieren, und warum die Drehungsabnahme nicht nach Erreichung eines Drehwertes Halt macht, der dem im Gleichgewicht vorhandenen inaktiven Salz entsprechen würde. Die reagierenden Bestandteile müssen also unverändert weiter ihrer gegenseitigen Einwirkung unterliegen, nur der gegenseitige Umsatz hebt sich gerade auf. Daß diese Bewegungen nach eingetretenem Gleichgewicht sich eine Zeitlang gewissermaßen noch objektiv bemerkbar machen, ist lediglich dem polarimetrischen Kennzeichen zu verdanken.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß die im Gleichgewicht vorhandenen Salzmengen sehr verschieden groß sind, und zwar liegt bei den Jodiden das Gleichgewicht sehr zuungunsten des Salzes, ebenso bei den Bromiden, wenn die Versuchstemperatur auf 35—45° erhöht wird (bei gewöhnlicher Temperatur liegt für die Bromide das Gleichgewicht, wie schon erwähnt, bei ca. 50 %). Außerdem muß die Konzentration einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes haben, da die Gegenreaktion — Salzbildung aus Tertiärbase und Halogenalkyl

¹⁾ Dasselbe gilt natürlich für die titrimetrische Methode, die deswegen hauptsächlich in den Fällen benutzt wurde, bei denen das Gleichgewicht sehr zuungunsten des Salzes verschoben ist.

²⁾ In dieser bedeutet *a* die Anfangskonzentration, *y* die zur Zeit *t* umgesetzte Menge und *x* den Dissoziationsgrad der Doppelmole, vergl. Ph. Ch. 73, 123 [1910].

³⁾ Vergl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 445.

-- eine bimolekulare ist ¹⁾. Temperatur und die Natur des Anions sind aber die Hauptfaktoren für die Gleichgewichtslage der spaltbaren Ammoniumsalze in Chloroform und Bromoform.

Der Zerfall der Ammoniumsalze ist auf polarimetrischem, titrimetrischem und kryoskopischem Wege nachgewiesen und gemessen worden; es soll hier noch erwähnt werden, daß er sich auch durch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit ²⁾ einer Chloroform-Lösung zu erkennen gibt, obwohl das Leitvermögen seiner Größenordnung nach sehr gering ist. Eine 1.2-prozentige Lösung von Allylmethyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodid in Chloroform zeigte eine spezifische Anfangsleitfähigkeit von $2.6 \cdot 10^{-6}$ bei 25°; diese ging in 150 Minuten auf $1.8 \cdot 10^{-6}$ zurück.

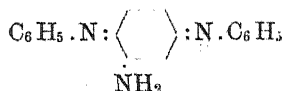
Da die Ionen des Salzes sich mit den nicht dissoziierten Molekeln im Gleichgewicht befinden, so muß die Leitfähigkeit der Lösung mit der Vergrößerung der letzteren abnehmen, wie der Versuch auch gezeigt hat ³⁾.

Straßburg, Anorganische Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums, im Oktober 1911.

406. Rikō Majima und Yoshihiko Aoki: Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin. III ¹⁾.

(Eingegangen am 24. Oktober 1911.)

Durch die Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd oder mit Mangansuperoxyd hatte vor etwa 10 Jahren Börnstein ein interessantes Oxydationsprodukt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$, neben Azophenin, aufgefunden ²⁾. Er schrieb ihm die folgende Strukturformel eines Amino-chinon-dianils zu.



(Amino-diphenyl-chinon-diimin von Börnstein.)

¹⁾ Wir haben die Bildungsgeschwindigkeit eines Salzes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht; hierauf gedenken wir bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

²⁾ Hantzsch (B. 38, 1045 [1905]) konstatierte bereits das Leitvermögen von salzsaurem Diäthylamin in Chloroform-Lösung.

³⁾ Die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen von Amin-ammonium-salzen haben wir bereits früher in Gemeinschaft mit W. Mayer studiert, B. 44, 1409 [1911].

⁴⁾ Vergl. I. u. II. Mitteilung: B. 43, 2588 [1910]; B. 44, 229 [1911].

⁵⁾ B. 34, 1268 [1901].

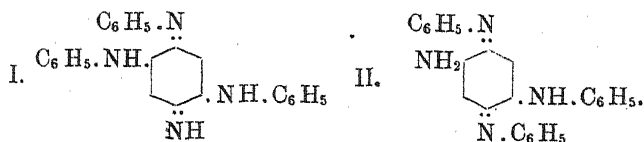
Seine Ansicht stützte sich dabei einerseits auf das Ergebnis einer Molekulargewichts-Bestimmung¹⁾ dieser Substanz, und andererseits auf ihre leichte Veränderlichkeit zu Azophenin. Nach seiner Beschreibung sollte außerdem diese Verbindung »gegen verdünnte Säuren äußerst empfindlich« sein und »sowohl Mineralsäuren, als auch Essigsäure diese Substanz sehr rasch unter Bildung schwarzer schmieriger Produkte« zersetzen²⁾.

Da aber die verschiedenen Verbindungen dieser Kategorie, die der eine von uns selbst bearbeitet hat, wie z. B. Dianilino-chinon-monoimin³⁾, Amino-anilino-chinon-monoanil⁴⁾, und ferner trimeres Phenylchinon-diimin⁵⁾ von Willstätter und Kubli sich beständig gegen verdünnte Säuren erwiesen, sahen wir uns gezwungen, das sogenannte Amino-diphenyl-chinon-diimin in dieser Beziehung nochmals zu prüfen.

Wir wiederholten deshalb den Börnsteinschen Oxydationsversuch und sahen durch die Untersuchung des isolierten Produkts nicht nur unsere Vermutung bestätigt, sondern wir konnten sogar zwei Reihen von Salzen darstellen. Die Analyse dieser Salze brachte dabei noch eine ganz unerwartete Tatsache zu Tage, es erwies sich nämlich die Molekularformel dieser Base als $C_{24}H_{20}N_4$ (Mol.-Gew. 364), und nicht $C_{18}H_{15}N_3$ (Mol.-Gew. 273), wie Börnstein angab. Bei der Molekulargewichts-Bestimmung nach der physikalischen Methode wurde gleichfalls der entsprechend höhere Wert gefunden. Unsere Substanz zeigte in anderen Beziehungen, wie z. B. Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw., die mit der Börnsteinschen Base übereinstimmenden Eigenschaften, und es ist uns nicht gelungen, ein anderes Oxydationsprodukt mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$ zu isolieren.

Nach dem Schluß unserer Arbeit haben wir gelegentlich das Molekulargewicht nochmals nach den Börnsteinschen Daten berechnet und erhielten zu unserer Überraschung auch hier das Molekulargewicht 361.9 statt 284.9, wie es Börnstein ausgerechnet hatte. Es ist nun außer Zweifel, daß seine Substanz mit unserer identisch ist. Seine Angaben dürften somit durch einen zufälligen Irrtum entstanden sein.

Beim Erhitzen mit Anilin in Eisessiglösung gab unsere Base sehr leicht Azophenin, und sie muß daher eine der folgenden beiden Strukturformeln besitzen.



¹⁾ S. u. unseren experimentellen Teil.

²⁾ B. 34, 1272 [1901].

³⁾ B. 43, 2593 [1910].

⁴⁾ B. 44, 231 [1911].

⁵⁾ B. 42, 4144 [1909].

Da nach unseren Erfahrungen die sämtlichen Chinoderivate mit zwei Anilinogruppen in 1.5-Stellung, wie z. B. Dianilino-chinon, Dianilino-chinon-monooimin, Dianilino-chinon-monoanil und Azophenin in gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind, kommt für unsere, viel leichter lösliche Base die Formel II eines 1.5-Amino-anilino-chinon-dianils eher in Betracht. Die Nichtüberführbarkeit dieser Base in Dianilino-chinon-monoanil beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure läßt sich auch durch dieselbe Annahme erklären.

Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd:

Amino-anilino-chinon-dianil, $C_{24}H_{20}N_4$.

Bei diesem Versuch haben wir viel bequemer als nach Börnstein¹⁾ in folgender Weise gearbeitet.

30 g Anilin und 20 g Eisessig wurden in 600 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung zeigte keine Säurereaktion gegen Methylorange. Zu der bis 0° abgekühlten und sehr heftig umgerührten Lösung setzten wir 80 g Bleisuperoxyd in kleinen Portionen innerhalb 30 Minuten hinzu. Das Gemisch wurde bei derselben Temperatur noch 10 Minuten lang stark gerührt und dann filtriert. Der mit kaltem Wasser gut gewaschene Rückstand stellte eine rötlichbraune, stark nach Isonitril riechende Masse dar.

Zur Isolierung des Anils extrahierten wir das getrocknete Produkt mit Äther. Die filtrierte und stark eingeeengte, ätherische Lösung verwandelte sich beim Stehen über Nacht in einen Krystallbrei. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden wieder in Äther gelöst, von einer geringen Menge schwarzer, unlöslicher Substanz abfiltriert und die Lösung abgedampft. Aus der stark konzentrierten Lösung schieden sich nach einiger Zeit bläulichrote, lange Prismen ab, deren Menge ca. 6 g wog. Zur weiteren Reinigung lösten wir die Substanz in möglichst wenig heißem Benzol auf und setzten dazu das gleiche Volumen heißen Methylalkohols. Der Körper schied sich langsam in harten, derben, in Rosetten vereinigten Prismen aus. Nochmal in derselben Weise gereinigt, schmolz der Körper bei 167° (korr.). In Bezug auf seine Farbe, Löslichkeit und das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure habe ich die Beschreibung von Börnstein durchaus bestätigt gefunden²⁾. Die Analyse ergab auch die Zusammensetzung von $C_{24}H_{20}N_4$.

0.1178 g Sbst.: 0.3426 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 0.4298 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — 0.1409 g Sbst.: 19.1 ccm N (21.2°, 757.3 mm).

¹⁾ B. 34, 1269 [1901]. ²⁾ ibid. 1272.

C_6H_5N . Ber. C 79.09, H 5.54, N 15.88.

Gef. » 79.30, 79.41, » 5.84, 5.57, » 15.37.

Aber mit verdünnten Säuren gab dieses Anil schmutzig farbige Salze, die mit Ammoniak sofort wieder die ursprüngliche Base lieferten. Dabei konnten wir keine Verharzung oder Verschmierung beobachten. Die Base bildet zwei Reihen von Salzen.

Monochlorhydrat: Die ätherische Lösung des Anils gab beim Schütteln mit 0.3-n. Salzsäurelösung einen schwarzen Niederschlag, der schmutzig-bräunliches Licht durchläßt. Wenn auch beim Versetzen mit Ammoniak die dunkle Farbe sich anscheinend nur wenig änderte, ließ sich doch alsdann die ursprüngliche rote Base leicht wieder durch Ausäthern gewinnen. Das Salz wurde bei 110° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0.2383 g Sbst.: 0.0851 g AgCl. — 0.2950 g Sbst.: 0.1043 g AgCl.

$C_{24}H_{20}N_4$, HCl. Ber. Cl 8.85. Gef. Cl 8.83, 8.74.

Bischlorhydrat: Mit 3-n. Salzsäure geschüttelt, gab die ätherische Lösung des Anils einen stahlfarbigem Niederschlag, der purpurnes Licht durchließ. Er ist viel leichter löslich in Wasser und Alkohol, als das einfache Salz, und auf Versetzen mit Ammoniak färbt er sich sofort rot unter Bildung der freien Base. Da das Salz bei erhöhter Temperatur in das einfache Salz übergeht, wurde es über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz gehalten und analysiert.

0.2549 g Sbst.: 0.1498 g AgCl.

$C_{24}H_{20}N_4$, 2HCl + 3H₂O. Ber. Cl 14.44. Gef. Cl 14.39.

Aus den Analysen der Salze ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß dem Anil eher die Molekularformel $(C_6H_5N)_4$ und nicht $(C_6H_5N)_3$, nach Börnstein, zukommt. Die Molekulargewichts-Bestimmung bestätigte unsere Vermutung.

1. Molekulargewichts-Bestimmung ebullioskopisch in Chloroform ($K=26$, nach Volumenablesung), 16.5 ccm Chloroform, 0.3777 g Sbst., $c=0.160^\circ$; 19 ccm Chloroform, 0.5906 g Sbst., $c=0.210^\circ$.

2. Molekulargewichts-Bestimmung kryoskopisch in Benzol ($K=51$), 16.53 g Benzol, 0.2256 g Sbst., $c=0.192^\circ$; 16.53 g Benzol, 0.3710 g Sbst., $c=0.330^\circ$.

$C_{24}H_{20}N_4$. Mol.-Gew. Ber. 364. Gef. 1. 374, 384; 2. 363, 347.

Börnstein bestimmte auch das Molekulargewicht seiner Substanz in Essigätherlösung nach der Landsbergerschen Methode, wobei er folgende Zahlen erhielt¹⁾: »0.3991 g Subst. in 21.8909 g Lösungsmittel, Siedepunkterhöhung 0.135°. Bei der Umrechnung fanden wir ebenfalls das Molekulargewicht 361.9 (K für Essigäther = 26.8) statt 284.9 wie Börnstein.

¹⁾ B. 34, 1272 [1901].

Mit verdünnter Salzsäure unter ähnlichen Bedingungen wie das Anilid von Caro behandelt, gab diese Base nur eine rötlich violette Lösung, die Bildung von Dianilino-chinon-monoanil konnten wir nicht bemerken.

Bei der Reduktion dieses Anils nach verschiedenen Methoden erhielten wir die sehr leicht oxydierbare und schwer krystallisierbare Leukoverbindung, die ähnliche Eigenschaften wie bei Börnstein zeigte¹⁾.

Beim Kochen in Eisessiglösung mit etwas Anilin gab das Anil sehr leicht eine Substanz, die durch Schmp. 237° und Mischprobe mit Azophenin identifiziert wurde.

Acetylderivat: Beim Erwärmen des Anils mit geringen Mengen Essigsäureanhydrid schieden sich nach dem Erkalten die bläulich-roten, langen Prismen des Acetylderivates ab. Diese Substanz ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer löslich in Alkohol und unlöslich in Petroläther. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 212°.

0.1051 g Sbst.: 12.9 ccm N über konzentrierter Kalilauge (24°, 762 mm).

$C_{26}H_{22}N_4O$. Ber. N 13.79. Gef. N 13.79.

Chemisches Universitäts-Laboratorium Tokyo u. Sendai, Japan.

407. S. Gabriel: Über einige Verbindungen aus der Propan-Reihe. II²⁾.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1911.)

Daß Phthalyl-glycylchlorid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.Cl$, beim Erhitzen, besonders nach Zusatz einer Spur Zinkchlorid, in Kohlenoxyd und Chlormethyl-phthalimid gemäß der Gleichung:



zerfällt, ist bereits mitgeteilt³⁾ worden.

Ich habe nun in der Absicht, die weiter unten beschriebenen Bromverbindungen aufzuklären, das Bromid der α -Phthalimido-isobuttersäure, $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO.Br$, welches man aus der genannten Säure und Phosphorpentabromid beim Erwärmen erhält, der Destillation unterworfen, wobei gemäß der Gleichung:



β -Phthalimido- β -brompropan erwartet wurde. Die Untersuchung des Produktes lehrte jedoch, daß mit dem Kohlenoxyd gleichzeitig Brom-

¹⁾ B. 34, 1273 [1901].

²⁾ I. siehe S. 1905.

³⁾ S. Gabriel, B. 41, 242 [1908].

wasserstoff abgespalten, also β -Phthalimido-propen entstanden war. Ebenso wie das Bromid verhielt sich das bequemer zugängliche Chlorid¹⁾; ich beschreibe daher zunächst die

I. Destillation des α -Phthalimido-isobutyrylchlorids.

Eine äquimolare Mischung von Phthalimido-isobuttersäure und Phosphorpentachlorid wird im Fraktionierkolben bis zur Verflüssigung im Wasserbade erwärmt, dann im Vakuum bei 100° von Phosphoroxychlorid befreit und nun unter gewöhnlichem Druck im Ölbade so lange (etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang) auf ca. 200° erhitzt, als noch reichlich Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd entweichen. Darauf wird die dunkle Flüssigkeit zweckmäßig ohne Gefäßwechsel der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei eine krystallinisch erstarrende Flüssigkeit (3 g aus 5 g Säure) übergeht. Aus 12 ccm 96-proz. Alkohols schießt das Produkt in glänzenden, sechsseitigen Nadeln vom Schmp. 105—106° an.

0.1504 g Sbst.: 0.3899 g CO₂, 0.0655 g H₂O.

C₁₁H₉NO₂. Ber. C 70.60, H 4.81.

Gef. » 70.69, » 4.91.

Die Substanz ist offenbar aus dem zunächst entstandenen C₈H₄O₂:N.C(CH₃)₂Cl durch Austritt von Salzsäure hervorgegangen, also als

β -Phthalimido-propen, C₈H₄O₂:N.C(CH₃):CH₂²⁾,

zu bezeichnen.

Es ist mit Wasserdampf destillierbar und verflüchtigt sich langsam auch im Vakuum. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phthalsäure und anscheinend Aceton gespalten.

Ihren ungesättigten Charakter verrät die Verbindung durch die Leichtigkeit, mit der sie in trockner benzolischer Lösung 1 Molekül Brom (in Benzol gelöst) addiert; verdunstet man die so erhaltene Flüssigkeit im Vakuum und krystallisiert die hinterbliebene Krystallkruste sofort aus etwa 15 Tln. trockenem Ligroin um, so erhält man glasglänzende Nadeln, welche bei 86—89° schmelzen und aus

β -Phthalimido- α , β -dibrom-propan, C₈H₄O₂:N.CBr(CH₃).CH₂Br, bestehen:

0.1501 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure getr.): 0.1616 g AgBr.

C₁₁H₉NO₂Br₂. Ber. Br 46.13. Gef. Br 45.82.

¹⁾ B. 44, 59 [1911].

²⁾ Vorläufig erwähnt B. 44, 1915 [1911], wo als Schmp. 104—105° statt 105—106° angegeben ist.

Beim Aufbewahren, besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit, zersetzt sich die Substanz unter Bildung von Phthalimid, indem gleichzeitig der zu Tränen reizende Geruch nach Bromaceton auftritt.

Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt der Körper Bromwasserstoff. Um diesen Zerfall zu studieren, habe ich das Dibromid im Vakuum über freier Flamme so lange vorsichtig erhitzt, als noch Gasentwicklung zu bemerken war, und alsdann die dunkle Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Dabei ging ein farbloses Öl über, das bald krystallinisch erstarrte und ein Gemisch darstellte, insofern es auf dem Wasserbade nur teilweise wieder schmolz. Aus ihm konnte durch fraktionierte Krystallisation mit Ligroin als schwer löslicher Anteil eine Fraktion vom Schmp. $126-141^{\circ}$ gewonnen werden, welche, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, flache Blättchen und Nadeln (A) vom Schmp. $150-151^{\circ}$ lieferte. Aus den Ligroin-Mutterlaugen waren bei freiwilliger Verdunstung Krystalle zu erhalten, die aus Petroläther in flachen Nadeln (B) anschossen, und alsdann bei 86° sinterten und bei $90-91^{\circ}$ schmolzen.

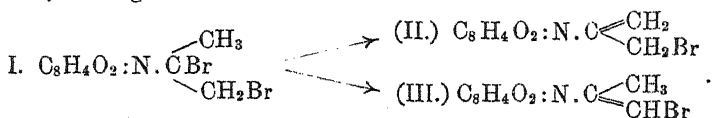
Die Analysen von A wie von B:

A. 0.1257 g Sbst.: 0.0946 g AgBr. — 0.1853 g Sbst.: 0.1352 g AgBr.
— B. 0.1815 g Sbst.: 0.1405 g AgBr.

$C_{11}H_8NO_2Br$. Ber. Br 30.07. Gef. Br 32.02, 31.34, 32.94.

stimmen nur annähernd auf

β -Phthalimido-brom-propen, $C_8H_4O_2:N:C:C_2H_3Br$,
das angesichts der Formel der Muttersubstanz (I) in 2 Isomeren (II und III) vorliegen könnte:



Von höher bromierten Produkten, die offenbar von derselben Grundsubstanz sich ableiteten, ist in den beiden folgenden Abschnitten die Rede.

Wie die Beobachtungen am Phthalyl- α -alanin, $C_8H_4O_2:N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H^1)$, und an der α -Phthalimido-*n*-buttersäure, $C_8H_4O_2:N \cdot CH \cdot (C_2H_5) \cdot CO_2H^2)$, zeigen, werden gewisse α -Phthalimidosauren bei der Einwirkung von Brom und Phosphor unter Abspaltung des endstän-

¹⁾ S. Gabriel, B. 41, 247 [1908].

²⁾ A. Hildesheimer, B. 43, 2801 [1910]; S. Gabriel, B. 44, 1905 [1911].

digen Kohlenstoffatoms in bromierte Alkylphthalimide (Tribromäthyl- bzw. Dibrompropyl-phthalimid) übergeführt).

Es war nun die Frage, wie sich unter gleichen Umständen die α -Phthalimido-isobuttersäure, $C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO_2H$, verhalten würde, die im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Säuren am Stickstoff ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom aufweist.

Die einschlägigen Versuche sind in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben, und zwar ist sub II Säurehalogenid fertig gebildet zur Verwendung gekommen, während es bei den sub III geschilderten aus der Säure, Phosphor und Brom erst entsteht. Dieser Unterschied ist nicht von Belang, wohl aber der Umstand, daß die letzten Versuche mit einem sehr großen Überschuß an Brom durchgeführt worden sind.

II. Phthalimido-isobuttersäure-bromid (resp. -chlorid) und Brom.

Die dem genannten Bromid zugrunde liegende Säure (11.7 g) und Pentabromphosphor (21.5 g) werden im Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr auf dem Wasserbade bis zur Verflüssigung erwärmt, dann mit 3 ccm Brom versetzt und etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung (Kohlenoxyd und Bromwasserstoff) gelinde erhitzt. Die dunkle Flüssigkeit versetzt man zur Zerstörung des Phosphoroxybromids unter Eiskühlung mit 30 ccm Alkohol; es fallen Krystalle (2.5 g) aus, die man auf Ton streicht und aus 90 ccm Alkohol umkrystallisiert. Sie bestehen aus glänzenden Nadeln und schmelzen bei $169-170^\circ$.

Zu demselben Produkt gelangt man, wenn Phthalimido-isobuttersäurechlorid (5 g) mit 3.2 ccm Brom etwa 3 Stunden im Kolben auf 80° erwärmt und das Ganze wie zuvor behandelt wird.

Die Krystalle vom Schmp. $169-170^\circ$ enthalten nur wenig mehr Brom, als einer Dibrom-Verbindung entspricht; andererseits läßt der Wasserstoff-Gehalt erkennen, daß ein

β -Phthalimido-dibrom-propen, $C_8H_4O_2:N.C_3H_5Br_2$, nicht ein Phthalimido-dibrompropan, $C_8H_4O_2:N.C_3H_5Br_2$, vorliegt.

0.1637 g Sbst.: 0.2285 g CO_2 , 0.0331 g H_2O . — 0.1652 g Sbst.: 0.1852 g AgBr. — 0.1368 g Sbst.: 0.1542 g AgBr.

¹⁾ Dagegen werden bei gleicher Behandlung die Säuren $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_2.CO_2H$, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.COOH$ und $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_5.COOH$ in die entsprechenden α -bromierten Säuren verwandelt (B. 40, 2648 [1907]; 41, 514 [1908], 42, 558 [1909]), verlieren also keinen Kohlenstoff.

$C_{11}H_9NO_2Br_2$.	Ber. C 38.05, H 2.59, Br 46.12.
$C_{11}H_7NO_2Br_2$.	» » 38.26, » 2.09, » 46.37.
	Gef. » 38.07, » 2.25, » 47.72, 47.97.

III. Phthalimido-isobuttersäure gegen Phosphor und stark überschüssiges Brom.

Man läßt zu 5 g Phthalimido-isobuttersäure, die mit 0.4 g rotem Phosphor innig verrieben sind, Brom in großem Überschuß (10 ccm) langsam tropfen, wobei anfangs mit Eis gekühlt wird. Dann erwärmt man langsam auf dem Wasserbade am Luftkühlrohr, wobei Kohlenoxyd neben Bromwasserstoff entweicht. Das Gemisch wird im Ganzen 3—4 Stunden lang auf ca. 80° erhalten. Alsdann schüttelt man das von überschüssigem Brom gefärbte, ölige Produkt unter Eiskühlung mit wäßriger Schwefligsäure, wäscht das nunmehr fast farblose Öl mit Wasser und löst es in der doppelten Menge Alkohol, welcher beim Erkalten einen Brei kurzer, derber, gipsähnlicher Nadeln ergibt, die man aus 15 Tln. Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 106—107°.

0.1807 g Sbst.: 0.2060 g CO_2 , 0.0242 g H_2O . — 0.1808 g Sbst.: 0.2094 g CO_2 , 0.0249 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.: 0.2404 g AgBr.

$C_{11}H_8Br_3NO_2$.	Ber. C 30.98,	H 1.88,	Br 56.31.
$C_{11}H_6Br_3NO_2$.	» » 31.13,	» 1.42,	» 56.59.
	Gef. » 31.10, 31.41,	» 1.50, 1.50,	» 56.52.

Hiernach liegt also ein Tribrom-Derivat nicht des Propyl-phthalimids, $C_8H_4O_2:N.C_3H_4Br_3 = C_{11}H_8Br_3NO_2$, sondern eine um H_2 ärmere Verbindung $C_{11}H_6Br_3NO_2$ vor, d. h.:

β -Phthalimido-tribrompropen, $C_8H_4O_2:N.C_3H_2Br_3$.

Was ihre Konstitution angeht, so ist zunächst durch Hydrolyse ermittelt, daß die Halogenatome nicht im Phthalyl-Rest haften, sondern im C_3 -Komplex, denn wenn man sie mit 100 Tln. Wasser 6 Stunden am Rückflußkühler kocht und die dunkelbraune, Bromwasserstoff enthaltende Lösung im Vakuum eindampft, läßt sich im braunen Rückstand durch Auskochen mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle Phthalsäure nachweisen.

Der Körper kann aber auch ohne Eliminierung der Phthalsäure wie folgt in eine bromfreie Verbindung verwandelt werden, deren Zusammensetzung sich von obiger Formel $C_{11}H_6Br_3NO_2$ bequem ableiten läßt.

5 g Tribrom-Körper, feingepulvert, werden mit 20 ccm 15-prozentiger Kalilauge und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade unter tüchtigem Schwenken gelinde erhitzt, wobei unter schwacher Rotgelfärbung fast völlige Lösung eintritt; sie wird von etwas Harz abfiltriert,

auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft, mit 15 ccm Wasser verdünnt und unter tüchtigem Schütteln und Kühlung mit rauchender Salzsäure (ca. 3 ccm) so lange versetzt, als sich harzige Partien abscheiden und beim Schütteln zusammenballen; nun filtriert man die hell gewordene Flüssigkeit und fügt allmählich noch etwa 1.5 ccm derselben Säure hinzu, wobei eine hellgelbe, pulverig-krystallinische Fällung (1.4 g) sich abscheidet.

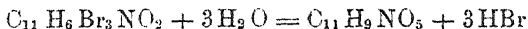
Sie stellt eine Säure dar und kann aus 10 Tln. Alkohol oder 25 Tln. Essigester in kleinen Nadeln erhalten werden, die sich von ca. 135° an schwärzen und gegen 141—144° unter Aufschäumen zersetzen. Auch beim Umkrystallisieren findet partieller Zerfall statt. Nach den Analysen

0.1631 g Sbst.: 0.3359 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1541 g Sbst.: 7.8 ccm N (15.5°, 771 mm).

C₁₁H₉NO₅. Ber. C 56.04, H 3.83, N 5.96.

Gef. » 56.15, » 4.06, » 6.02,

ist die Säure gemäß der Gleichung



entstanden.

Beim längeren Schütteln mit ca. 150 Tln. Wasser löst sich die Säure auf; diese Lösung reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Sie löst sich leicht in Ammoniak und wird daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden, löst sich auch in Alkalilauge; sie wird schnell von heißem Wasser aufgenommen, das sich sehr bald kaffeebraun färbt und beim Verdunsten eine schwarze Masse zurückläßt. Beim Kochen scheidet sie aus Silberlösung das Metall ab.

Nach der Analyse zweier Salze, in denen das angenommene Krystallwasser wegen ihrer Zersetzlichkeit jedoch nicht bestimmt werden konnte, liegt eine zweibasische Säure vor.

Das Silbersalz, C₁₁H₇NO₅Ag₂ + 1½ H₂O, fällt als pulverig-krystallinischer Niederschlag aus, wenn man aus der Lösung der Säure in Ammoniak den Überschuß der Base freiwillig verdunsten läßt und Silbernitrat zufügt. Das Silbersalz bräunt sich im Dampfschrank und wurde daher für die Analyse im Exsiccator getrocknet; es verpufft beim Erhitzen.

0.2447 g Sbst.: 0.1472 g AgCl.

C₁₁H₇NO₅Ag₂ + 1½ H₂O. Ber. Ag 45.38. Gef. Ag 45.30.

Das Bariumsalz, C₁₁H₇NO₅Ba + 3H₂O, fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Bariumchlorid in schifförmigen, zu Drusen verwachsenen Krystallen aus; bei 100° getrocknet ergaben:

0.2520 g Sbst.: 0.1395 g BaSO₄. — 0.3126 g Sbst.: 0.1738 g BaSO₄.

C₁₁H₇NO₅Ba + 3H₂O. Ber. Ba 32.30. Gef. Ba 32.58, 32.72.

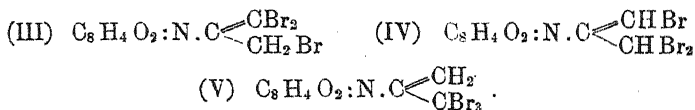
Versucht man, sich ein Bild zu machen von der Konstitution des Bromkörpers C₁₁H₉Br₃NO₂, so ist zunächst zu berücksichtigen, daß

$$\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{N} - \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \text{COOH},$$

(I) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ und (II) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$
 Phthalimido- β -propen¹⁾ Phthalimido-trimethylen.

$$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}_3. \quad \text{Ber. Br } 56.59. \quad \text{Gef. Br } 55.93,$$

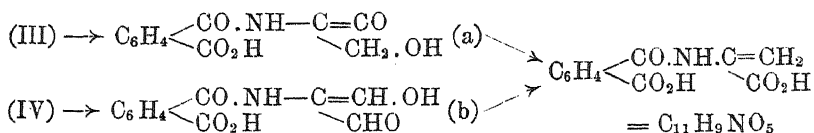
Legt man andererseits die β -Propen-Formel (I) zugrunde, so kommen für die Tribrom-Verbindung vom Schmp. 106–107° zunächst 3 Formeln in Frage, nämlich



¹⁾ S. vorher: Schmp. 105–106°; auch die γ -Verbindung (= Allyl-phthalimid, Schmp. 70–71°) und die α -Verbindung (= Propenyl-phthalimid, Schmp. 150–151°) sind bekannt. B. 44, 1915 [1911].

²⁾ B. 44, 1913 [1911].

beobachteten Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_5$, wenn man annimmt, daß durch die Wirkung des Alkalis 1. die übliche Aufspaltung der Phthalimidoverbindung in eine Phthalaminsäure stattfindet, 2. der Austausch von Br_2 gegen O und von Br_1 gegen OH sich vollzieht, und daß 3. das Hydroxyl wandert, wobei entweder (a) lediglich eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet oder (b) OH mit dem Formylwasserstoff den Platz tauscht:



Über die Berechtigung dieser Auffassung müssen weitere Versuche entscheiden.

Hrn. Dr. Paul Goldacker, der mich bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützt hat, bin ich zu bestem Dank verpflichtet.

408. S. Gabriel: Notiz über das α -Amino-isobutyrophenon, $NH_2.C(CH_3)_2.CO.C_6H_5$.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1911.)

Die genannte Base stellt, wie ich letzthin¹⁾ angegeben habe, eine in der Wärme dickölige Masse dar, die im Verlauf einiger (3) Wochen in ein krystallinisches Produkt übergeht.

Bei seiner Untersuchung wurde jetzt gefunden, daß es nach dem Anreiben mit etwas Petroläther und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel glasglänzende, flache, schief abgeschnittene Nadeln resp. rhomboederähnliche Krystalle ergibt, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Schnmp. $105-106^\circ$ aufweisen.

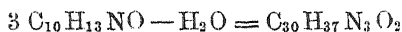
Nach den Analysen

0.1620 g Sbst.: 0.1148 g H_2O , 0.4543 g CO_2 . — 0.1633 g Sbst.: 0.1180 g H_2O , 0.4571 g CO_2 . — 0.1487 g Sbst.: 0.1075 g H_2O , 0.4167 g CO_2 . — 0.1845 g Sbst.: 14.1 cem N (17° , 754 mm).

$C_{30}H_{37}N_3O_2$.	Ber. C 76.43,	H 7.85,	N 8.54.
	Gef. » 76.49, 76.40, 76.33,	» 7.87, 8.07, 8.03,	» 8.59,

¹⁾ B. 44, 57 [1911].

liegt ein Kondensationsprodukt des Amino-isobutyrophenons, $C_{10}H_{13}NO$, vor, das gemäß der Gleichung



entstanden ist.

Die Base erteilt dem Wasser keine alkalische Reaktion, bläut aber Lackmus, wenn man sie, mit Wasser angerieben, auf Lackmus bringt. Mit Wasser gekocht, liefert sie eine stark alkalisch reagierende Lösung, die offenbar regeneriertes Aminoketon enthält. Die alkalische Reaktion der wäßrigen Lösung ist nach dem Stehen über Nacht wieder verschwunden.

Die Base geht leicht wieder in das Aminoketon zurück: löst man sie nämlich in warmer 20-proz. Salzsäure, so erstarrt die Lösung sehr schnell zu einem Brei langer Nadeln, welche sich nach dem Umkrystallisieren aus Acetessigester als das Chlorhydrat des Amino-isobutyrophenons vom Schmp. $187-188^{\circ}$) erwiesen.

Auch das aus der Base erhältliche Chloroplatinat, oktaedrische Krystalle, bei ca. 195° sinternd, bei $205-206^{\circ}$ schmelzend, zeigte bei der Analyse den Platingehalt des Amino-isobutyrophenon-chloroplatinats, $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$:

0.3078 g Subst.: 0.0819 g Pt.

$C_{20}H_{26}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Cl 26.50. Gef. Cl 26.62.

409. A. Berthelm: Nitro- und Amino-arsanilsäure.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

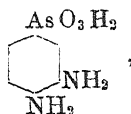
(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

Mit dem Eintritt der Amido-Gruppe in das Molekül der Phenylarsinsäure, $C_6H_5.AsO_3H_2$, ist, wie Ehrlich gezeigt hat, eine gewaltige Verschiebung der biologischen Eigenschaften verknüpft; während die Toxizität sinkt, wird der parasitocide Charakter gewissermaßen entwickelt, ähnlich wie die Chromogene durch den Eintritt der auxochromen Gruppen zu Farbstoffen werden. Vom biologischen Standpunkt aus war es daher interessant festzustellen, welche Wirkung eine Anhäufung von Amido-Gruppen im Molekül ausüben würde; diese Untersuchung erforderte die Darstellung mehrerer, bisher nicht bekannter Substanzen, die den Gegenstand der vorliegenden, gelegentlich schon angekündigten²⁾ Experimentalarbeit bildet.

¹⁾ B. 44, 61 [1911].

²⁾ B. 43, 536 [1910].

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Aminophenyl-arsinsäure (Arsanilsäure); nach besonderem Verfahren wurde daraus Mononitro-arsanilsäure erhalten. Diese lieferte bei durchgreifender Reduktion¹⁾ Tetraamino-arsenobenzol, $(\text{NH}_2)_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{NH}_2)_2$, das sich zur Diaminophenyl-arsinsäure oxydieren ließ. Doch gelang die Darstellung dieser Säure auch direkt aus der Nitro-Verbindung. Für derartige partielle Reduktionen von Nitro-arsinsäuren zu Amino-arsinsäuren wurden bereits früher zwei Methoden beschrieben²⁾. Im vorliegenden Falle wurde ein drittes Verfahren mit Erfolg durchgeführt. Die so gewonnene Amino-arsanilsäure erwies sich durch ihre Reaktionen, wie Bildung einer Azimido-Verbindung mit salpetriger Säure und Bildung von Chinoxalinen mit *ortho*-Diketonen sowie eines cyclischen Harnstoffs, als ein typisches *ortho*-Diamin; sie besitzt daher die Konstitution



und die ihr zugrunde liegende Mononitro-arsanilsäure ist als 4-Amino-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure³⁾ erkannt. Dieser letztere Befund entspricht den Substitutionsregelmäßigkeiten, nach welchen es von vornherein wahrscheinlich war, daß der stark saure Arsensäure-Rest die Nitro-Gruppe in die *meta*-Stellung, i. e. die *ortho*-Stellung zur Amido-Gruppe, dirigieren würde. Ein weiterer Beweis für diese Konstitution liegt in der von L. Benda beobachteten und technisch verwerteten Beweglichkeit der Aminogruppe in der Nitro-arsanilsäure: beim bloßen Erwärmen mit Alkalilauge geht die Substanz unter Abspaltung von Ammoniak in Nitro-oxy-phenylarsinsäure über⁴⁾.

Experimentelles.

Aus Arsanilsäure ließ sich reine Mononitro-Verbindung nicht glatt erhalten⁵⁾; das Resultat war nicht besser, als man von der Acet-

¹⁾ Unter gleichen Bedingungen geht die Arsanilsäure in Diamino-arsenobenzol über. P. Ehrlich und A. Bertheim, B. **44**, 1260 u. ff. [1911].

²⁾ A. Bertheim, B. **41**, 1655 [1908]. Vergl. ferner D. R.-P. 206344 der Farbwerke Höchst vom 1. 12. 07 (11. 1. 09); Friedländer, 9, 1038.

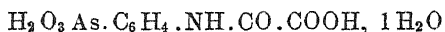
³⁾ Die Säure entsteht auch nach Mameli (Boll. Chim. Farm. **48**, 682; C. **1909**, II, 1856) durch Arsenierung von *o*-Nitranilin, was Benda bestätigen konnte. Irrtümlich, wohl durch Versuchsfehler veranlaßt, ist jedoch Mamelis Angabe, daß das Produkt sich nicht diazotieren läßt.

⁴⁾ D. R.-P. 235 141 der Farbwerke Höchst.

⁵⁾ Über den Reaktionsverlauf wird später berichtet werden.

arsanilsäure ausging. Dagegen lieferten gewisse andere Acylderivate, z. B. die Oxanil-arsinsäure, in sehr glatter Reaktion reine Mononitro-arsanilsäure.

Oxanil-arsinsäure¹⁾. Ein inniges Gemisch aus 21.7 g Arsanilsäure (0.1 Mol) und 37.8 g krystallisierter Oxalsäure (0.3 Mol) wird im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Wenn die zunächst dünnflüssig gewordene Masse sich wieder zu verdicken anfängt, steigert man die Temperatur auf 160° und hält sie auf dieser Höhe, bis die Schmelze trocken und hart erscheint. Nun läßt man erkalten, nimmt mit 300 ccm Wasser auf, rührt einige Zeit gut durch und fügt, zur Lösung etwa unveränderter Arsanilsäure, 39 ccm Salzsäure (D. 1.12) hinzu. Die abgeschiedene rohe Oxanil-arsinsäure wird abgesaugt, mehrmals gewaschen, darauf in 70 ccm Wasser und 20 ccm ¹⁰/_{1-n}. Natronlauge gelöst und durch 39 ccm Salzsäure (D. 1.12) wieder ausgefällt. Dieses Produkt ist nach dem Auswaschen und Trocknen fast rein und zur Weiterverarbeitung geeignet; es besitzt die Konstitution



und wird in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Die Darstellung gelingt ebenso gut, wenn man in der obigen Vorschrift die Arsanilsäure durch ihr Mononatriumsalz, sei es das wasserfreie oder das krystallwasserhaltige, ersetzt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus 50-proz. Essigsäure gestört umkrystallisiert (Tierkohle); sie bildete dann ein rein weißes Krystallpulver, während man unter dem Mikroskop kurze Prismen erkannte. Schmilzt oder zersetzt sich nicht bis 300°; leicht löslich in heißem Wasser und in Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, wäßrigen Mineralsäuren. Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze.

0.1218 g Sbst.: 0.1404 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 5.7 ccm N (22°, 715 mm.) — 0.2515 g Sbst.: 0.1280 g Mg₂As₂O₇.

C₈H₈O₆NAs, 1 aq. (307). Ber. C 31.27, H 3.26, N 4.56, As 24.43.

Gef. » 31.44, » 3.99, » 4.60, » 24.57.

Durch Trocknen bei 95° verlor die Oxanil-arsinsäure ihr Krystallwasser:

1.5342 g Sbst.: 0.0982 g Gew.-Verl.

C₈H₈O₆NAs, 1 aq. Ber. H₂O 5.86. Gef. H₂O 6.40.

Das wasserfreie Präparat lieferte folgende Zahlen:

0.1565 g Sbst.: 0.1899 g CO₂, 0.0411 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 717 mm.) — 0.2584 g Sbst.: 0.1400 g Mg₂As₂O₇.

¹⁾ Vergl. hierzu sowie zur Darstellung der Nitro-arsanilsäure D. R.-P. 231969 der Farbwerke Höchst vom 15. 7. 09 (6. 3. 11).

$C_8H_8O_6NAs$ (289). Ber. C 33.22, H 2.77, N 4.84, As 25.95.
Gef. » 33.09, » 2.94, » 5.11, » 26.16.

Mononitro-arsanilsäure, $\begin{matrix} (3) NO_2 \\ (4) NH_2 \end{matrix} > C_6H_3.AsO_3H_2$ (1).

In 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure rührt man unter Kühlung 116 g Oxanil-arsinsäure ein und läßt nun langsam ein erkaltetes Gemisch aus 26 ccm Salpetersäure (D. 1.4) und 26 ccm konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Die Temperatur soll dabei 15–20° betragen. Ist alle Nitriersäure zugegeben, so fährt man mit dem Rühren noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde fort und gießt dann in 1.5 l Wasser. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene Nitro-oxanil-arsinsäure (fast farblose, kurze Prismen) wird jetzt das Ganze zwecks Abspaltung des Oxalsäure-Restes 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbe, schneesternartig gruppierte Nadelchen ab, die schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie werden abgesaugt, schwefelsäurefrei gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet und stellen fast völlig reine Mononitro-arsanilsäure dar. Ausbeute 90 g = ca. 86 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus heißer 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert; gelbe Nadelchen, unter dem Mikroskop kleine Prismen, die sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung zersetzen.

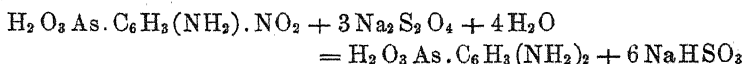
0.2036 g Sbst.: 0.2069 g CO_2 , 0.0534 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 12.9 ccm N (26°, 721 mm). — 0.2514 g Sbst.: 0.1497 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_8H_7O_5N_2As$ (262). Ber. C 27.48, H 2.67, N 10.69, As 28.63.
Gef. » 27.71, » 2.93, » 10.80, » 28.75.

Mononitro-arsanilsäure ist mäßig löslich in siedendem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, heißer 50-proz. Essigsäure, weniger in Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther, Kohlenwasserstoffen; leicht löslich in Alkalien und in konzentrierten Mineralsäuren, nicht in verdünnten. Läßt sich ohne Schwierigkeit diazotieren.

Amino-arsanilsäure, 3.4-Diamino-phenyl-1-Arsinsäure,
 $(NH_2)_2C_6H_3.AsO_3H_2$.

Eine Lösung von 65.5 g (0.25 Mol) Nitro-arsanilsäure in 600 ccm Wasser und 50 ccm $^{10}/_{1-n}$ Natronlauge (0.5 Mol.) wird auf ca. — 1° abgekühlt und unter Turbinieren die nach der Gleichung



berechnete Menge festes Natriumhydrosulfit (130.5 g 100-proz. = 163.1 g 80-proz. Präparat) auf einmal eingeschüttet. Die Tempe-

ratur steigt auf ca. $+28^{\circ}$, um dann wieder zu sinken, gleichzeitig tritt Entfärbung ein. Um die letzten Reste des Hydrosulfits unschädlichzumachen, fügt man Tierkohle hinzu und kocht kurz auf; nach völligem Erhalten wird filtriert und mit 65 ccm Salzsäure (D. 1.12) angesäuert, nötigenfalls geimpft. Die abgeschiedene¹⁾, nur wenig gefärbte Diamino-phenylarsinsäure saugt man ab und trocknet sie nach dem Auswaschen im Exsiccator. Ausbeute 37 g = ca. 64 % der Theorie.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Die Säure bildete dann farblose oder höchstens ganz schwach rosa gefärbte, kleine Prismen, die $\frac{1}{2}$ Mol Wasser enthielten. Sie bräunt sich oberhalb 140° und schmilzt unter starker Zersetzung bei $158-159^{\circ}$.

0.1821 g Sbst.: 0.1993 g CO_2 , 0.0700 g H_2O . — 0.1952 g Sbst.: 20.8 ccm N (26° , 721 mm). — 0.2587 g Sbst.: 0.1676 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$, $\frac{1}{2}$ aq. (241). Ber. C 29.88, H 4.15, N 11.62, As 31.12.

Gef. » 29.85, » 4.30, » 11.54, » 31.28.

Amino-arsanilsäure ist ziemlich leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, 50-proz. Essigsäure, schwer in Alkohol, nicht löslich in Aceton, Äther. Aus ihrer Lösung in Alkalien wird sie durch die äquivalente Menge Mineralsäure gefällt, während sie im Überschuß der letzteren leicht löslich ist. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft gelb bis braun. Die Substanz reduziert Tollenssche Silberlösung in der Kälte; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromat eine tief dunkelviolette (sehr unbeständige) Färbung.

Die biologische Prüfung ergab, daß auch der Eintritt der zweiten Amino-Gruppe in das Molekül der Phenylarsinsäure, wie der des ersten NH_2 , eine sehr bedeutende Herabsetzung der Toxizität bewirkt. Nach Versuchen von Frl. Leupold ist bei Mäusen die Diaminosäure ca. 25-mal ungiftiger als das Natriumsalz der Monoamino-phenylarsinsäure (Atoxyl). Die Diaminosäure besitzt auch Heilwert gegenüber Trypanosomiasis, da sie aber in den wirksamen Dosen Nervenaffektionen als Nebenwirkung auslöst, kann sie als Heilstoff nicht in Frage kommen.

Azimido-phenylarsinsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$.

7 g Aminoarsanilsäure, in 90 ccm Wasser und 23.4 ccm Salzsäure (D. 1.12) gelöst, wurden bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 10 ccm $\frac{3}{4}$ -n Natrium-

¹⁾ Längeres Stehenlassen des Niederschlages in der Mutterlauge verringert die Ausbeute, wohl infolge Einwirkung der vorhandenen schwefligen Säure auf das Produkt.

nitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit bläute jetzt Jodkalium-Stärke-Papier; mit Azokomponenten zeigte sie keine Farbstoffbildung. Beim Reiben der Gefäßwände krystallisierte die Azimido-Verbindung aus: Ausbeute 6.6 g = 90.5 % der Theorie.

Zur Analyse wurde aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert und derbe, farblose Prismen erhalten, die sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung in eine voluminöse, kohlige Masse verwandelten.

0.1624 g Sbst.: 0.1772 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 25.1 ccm N (27.5°, 722 mm). — 0.2536 g Sbst.: 0.1616 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₆O₃N₃As (243). Ber. C 29.63, H 2.47, N 17.28, As 30.86.

Gef. » 29.76, » 2.72, » 17.60, » 30.76.

Azimido-phenylarsinsäure ist ziemlich löslich in heißem Wasser und 50-proz. Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Eisessig, Aceton und Äther; löst sich in Alkalien und konzentrierten Mineralsäuren, nicht in verdünnten.


o-Phenylen-harnstoff-arsinsäure, Benzimidazol-arsinsäure, H₂O₃As.C₆H₂ $\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ >CO.

11.6 g Aminoarsanilsäure wurden in 50 ccm Wasser und 75 ccm Sodalösung (10-proz.) gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 35 ccm einer 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Durch Zugabe von weiteren 25 ccm Soda brachte man bereits ausgeschiedenes Produkt wieder in Lösung, extrahierte mit Äther und säuerte die filtrierte, wäßrige Schicht mit 26 ccm Salzsäure (D. 1.12) an. Der Harnstoff schied sich dabei schön krystallinisch (Prismen oder Tafelchen) ab; Ausbeute 9.8 g = 76 % der Theorie. Da er in Wasser und Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, wurde er zur Analyse nochmals aus Sodalösung durch überschüssige Salzsäure umgefällt. Verändert sich nicht bis 300°.

0.1275 g Sbst.: 0.1507 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 711 mm). — 0.2701 g Sbst.: 1628 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₇O₄N₂As (258). Ber. C 32.56, H 2.71, N 10.85, As 29.07.

Gef. » 32.23, » 3.00, » 11.11, » 29.10.

Diphenylen-chinoxalin-arsinsäure, Phenanthro-phenazin-arsinsäure¹⁾, H₂O₃As .N:C.C₆H₄
N:C.C₆H₄

Zur heißen Lösung von 2.4 g reiner Aminoarsanilsäure in 40 ccm Methylalkohol wurde eine ebenfalls heiße Lösung von 2 g Phenanthrenchinon in 40 ccm Eisessig gefügt. Die Mischung gestand sofort zu einem dicken, lichtgelben Brei des anscheinend amorphen Kondensationsproduktes. Man verdünnte mit 50 ccm Methylalkohol, kochte kurz auf, saugte ab und wusch sehr sorgfältig mit Methylalkohol nach. Ausbeute 3.6 g = 89.1 % der Theorie. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung zur Analyse gebracht.

¹⁾ Vergl. Hinsberg, A. 237, 340 u. ff.

0.1510 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 8.0 ccm N (17.5°, 719 mm). — 0.2549 g Sbst.: 0.0994 g Mg₂As₂O₇.

C₂₀H₁₃O₃N₂As (404). Ber. C 59.41, H 3.22, N 6.93, As 18.56.

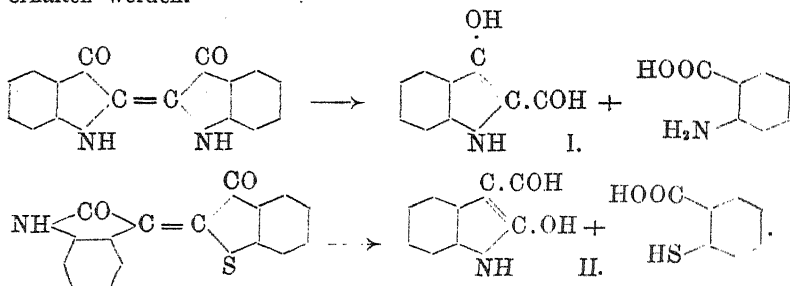
Gef. » 58.74, » 3.80, » 6.96, » 18.83.

Die Phenanthro-phenazin-arsinsäure schmilzt oder zersetzt sich nicht bis 300°, löst sich klar mit hellgelber Farbe in wäßriger Soda und wird daraus durch Säuren in Flocken wieder gefällt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich. In konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Salpetersäure D. 1.4 löst sich der Körper mit rotoranger Farbe; beim Verreiben mit rauchender Salzsäure verwandelt er sich ohne wesentliche Lösung in eine ebenfalls rote Masse. In allen Fällen verschwindet auf Wasserszusatz die intensive Farbe, und es fällt wieder die ursprüngliche hellgelbe Substanz aus. Diese Eigenschaft, die offenbar auf einer Salzbildung beruht, entspricht genau dem Verhalten des Phenanthro-phenazins selbst¹⁾, mit dem die genannte Arsinsäure auch die hellgelbe Farbe gemeinsam hat.

410. P. Friedländer und St. Kielbasinski: Über die Aldehyde des Oxindols, Indoxyls und Oxy-thionaphthens.

(Eingegangen am 20. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit²⁾ konnte gezeigt werden, daß sich Indigblau mit Ätzkali bei 150° in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd (I) aufspalten läßt. In analoger Weise konnte der isomere Oxindolaldehyd (II) durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Thioindigo-Scharlach R erhalten werden.

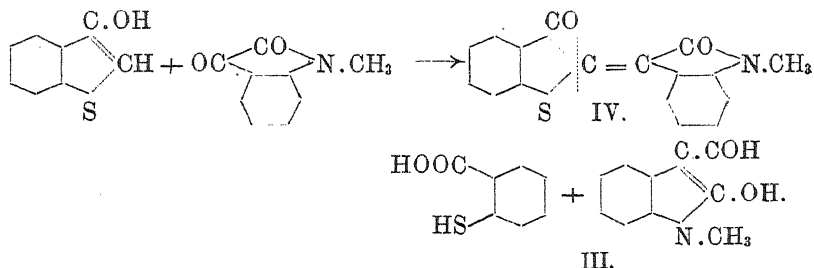


Beide Verbindungen haben wir zunächst durch Darstellung einiger Derivate (Hydrazon, Oxim, Anil usw.) näher charakterisiert. Ein

¹⁾ Hinsberg, loc. cit. und A. 292, 264.

²⁾ P. Friedländer und Erw. Schwenk, B. 43, 1971 [1910]. Von Hrn. E. Schwenk, der durch seinen Eintritt in die Industrie an der Fortsetzung der Untersuchung gehindert wurde, rühren die Angaben über die Darstellung des 2-Oxythionaphthen-3-aldehyds und des 3-Oxythionaphthen-2-aldehyds her.

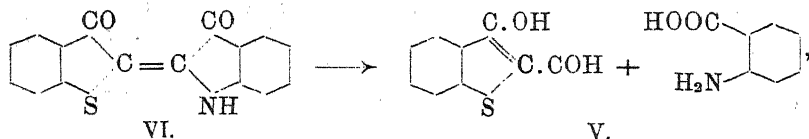
N-Methylderivat des Oxindol-aldehyds (III) ließ sich ferner nach demselben Spaltungsverfahren aus dem Farbstoff (IV) gewinnen, der durch Kondensation von Oxythionaphthen mit *N*-Methyl-isatin leicht erhältlich ist:



Er zeigte ebenfalls die normalen Aldehyd-Reaktionen.

Anormal ist dagegen das Verhalten des Indoxylaldehyds gegen Mineralsäuren, welche ihn bei gelindem Erwärmen in einen intensiv violetten Farbstoff verwandeln, der sich in Alkalien mit blaugrüner Farbe löst. Wir waren anfänglich geneigt, an einen ähnlichen Verlauf der Reaktion zu denken, wie sie nach den Angaben von A. Ellinger und C. Flamand¹⁾ beim Erhitzen von Indol- β -aldehyd mit verdünnter Schwefelsäure vor sich geht. Unter Abspaltung von Aldehydgruppen als Ameisensäure bildet sich ein Farbstoff, der aus 3 Molekülen Indolaldehyd entstanden gedacht wird, ein Triindyl-methan-Farbstoff, ein Repräsentant jener Gruppe von Farbstoffen, die von F. Fischer und P. Wagner²⁾ und von M. Freund und G. Lebach³⁾ aus Aldehyden und α -Alkylindolen erhalten wurden.

In der Tat gleichen die äußeren Erscheinungen der Farbstoffbildung aus Indoxylaldehyd trotz der verschiedenen Stellung der Aldehydgruppe denen bei β -Indolaldehyd außerordentlich, wie wir uns an einer Probe des letzteren, die wir der Liebenswürdigkeit von Prof. Ellinger verdanken, überzeugen konnten. Die Aufklärung der Reaktion bot wegen der leichten Zersetzlichkeit des Farbstoffes aus Indoxylaldehyd Schwierigkeiten. Sie gelang durch das Studium der Farbstoffbildung aus dem analog gebauten 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyd (V), der sich durch alkalische Spaltung des 2-Thionaphthen-2-indol-indigos (VI) erhalten läßt:

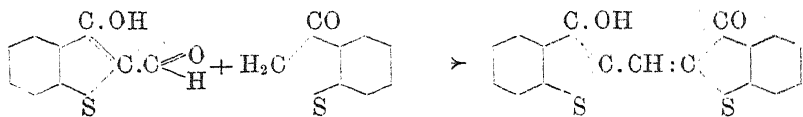


¹⁾ H. 62, 276; 71, 7.

²⁾ B. 20, 815 [1887].

³⁾ B. 38, 2640 [1905].

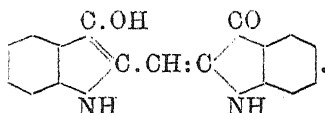
und der durch Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht und quantitativ in einen gut krystallisierenden, roten Farbstoff übergeht, der sich in Alkalien blaviolett löst. Die Konstitution dieses Farbstoffs ergab sich mit Sicherheit aus seiner Bildung aus gleichen Molekülen Oxy-thionaphthen und Oxy-thionaphthaldehyd:



Der Farbstoff gehört daher zu der Gruppe der schon früher beschriebenen Thio-indogenide¹⁾ aus Oxy-thionaphthen und Benzaldehyden, und seine Bildung aus 2 Molekülen Oxy-thionaphthaldehyd und Salzsäure ist mit einer Abspaltung einer Aldehyd-Gruppe als Ameisensäure verbunden, die auch als solche nachgewiesen werden konnte.

Man begegnet diesem Farbstoffe beim Arbeiten mit Oxy-thionaphthen öfter, wenn auch stets nur in kleiner Menge. Er bildet sich zu wenigen Prozenten als blaviolette, goldgelb schillernde Natriumsalze bei der Einwirkung von Luft auf stark alkalische Oxy-thionaphthen-Lösungen. Wir beobachteten ihn ferner beim Erhitzen von Phenylsulfoxyd-essigsäure, $C_6H_5\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{SO} \end{smallmatrix} \text{---} CH_2.COOH$, in einer flüssigen Mischung von wasserfreiem Kalium-Natriumacetat bei 160—170°. Er entsteht ferner in etwas größerer Menge beim Erwärmen alkalischer Oxy-thionaphthen-Lösung an der Luft nach Zusatz von etwas Formaldehyd oder anderen aliphatischen Aldehyden (z. B. Triethylbenzucker), und es ist wohl sehr wahrscheinlich, daß seiner Bildung aus Oxy-thionaphthen allein eine vollständige Aufspaltung des Moleküls unter Bildung von Formaldehyd vorangeht.

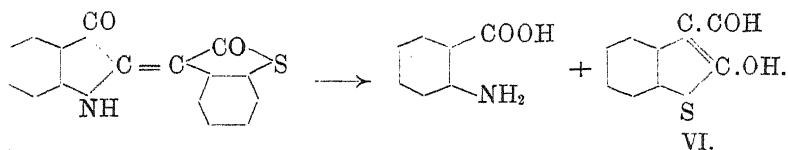
Die beim Oxy-thionaphthaldehyd konstatierten Vorgänge lassen es nun sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Farbstoffbildung aus dem Indoxyl-aldehyd in gleicher Weise verläuft, der Farbstoff kann so zu formulieren ist:



Dies um so mehr, als es sich herausstellte, daß auch andere analog konstituierte Oxyaldehyde, z. B. Indandion-aldehyd, $C_6H_4\begin{smallmatrix} \text{C.OH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{---} C.CO.H$, über den ausführlich berichtet werden wird, sich gegen Säuren analog verhalten.

¹⁾ P. Friedländer, M. 30, 347.

Auch die 3-Aldehyde des Oxindols und 2-Oxy-thionaphthens zeigen, wenn auch nicht so ausgeprägt, eine Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren, welche sie beim Kochen allmählich in gelbrote, harzige Kondensationsprodukte verwandeln. Der noch nicht beschriebene 2-Oxy-thionaphthen-3-aldehyd (VI) konnte durch Einwirkung von Kalilauge auf 2-Indol-3-thionaphthen-indigo¹⁾ gewonnen werden nach der Gleichung:



Die vorliegende Untersuchung war bereits abgeschlossen, als die interessante Arbeit von W. König²⁾ erschien, in welcher der Nachweis gebracht wird, daß der Ellingersche Farbstoff aus Indolaldehyd als Diindyl-methan-Derivat aufzufassen ist. Die von uns beobachteten Farbstoffbildungen verlaufen demnach vollständig analog wie beim Indolaldehyd.

Oxindol-3-aldehyd (Formel II).

Die Aufspaltung des 2-Thionaphthen-3-indolindigos (Thioindigo-Scharlach R von Kalle & Co.) wird am besten mit alkoholischer Natronlauge vorgenommen. Man trägt den Farbstoff in eine konzentrierte Lösung des gleichen Gewichts Natrium in 95-prozentigem Alkohol ein und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich aus der zunächst tief braunen Lösung das Natriumsalz des Aldehyds in hellgrauen Kryställchen abscheidet, die scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen werden. Im Filtrat befindet sich Thiosalicylsäure, die durch Einleiten von Salzsäure und Wasserdampfdestillation als Äthyläther isoliert wurde (flüssig, daraus durch Fe(CN)₆K₃ Dithiosalicylsäureäthylester, Schmp. 118°).

Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes wird der Aldehyd durch Essigsäure ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (event. unter Zusatz von etwas Tierkohle) in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 213° rein erhalten. Sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol und kaltem Wasser, leichter in heißem und in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Die wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

¹⁾ A. Bezdzik und P. Friedländer, M. 29, 375.

²⁾ J. pr. [1] 84, 194.

Phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N.NH.C}_6\text{H}_5$. Eine nicht zu ver-

dünnte warme Lösung des Aldehyds in Essigsäure erstarrt nach Zugabe der berechneten Menge Phenylhydrazin zu einem Brei hellgelber Krystalle, die zur völligen Reinigung einmal aus heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Schwach hellgelbe, sternförmig gruppierte Nadelchen vom Schmp. 210°.

0.1112 g Sbst.: 15.7 ccm N (15°, 758 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 16.78. Gef. N 16.69.

Kaum löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze, in H_2SO_4 mit violetter Farbe. Die Substanz färbt sich (auch in Lösung) am Licht und an der Luft rotbraun.

Aldazin, $[(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}).\text{CH}:\text{N}]_2$. Scheidet sich beim Erwärmen der verdünnten essigsäuren Lösung nach Zusatz eines $\frac{1}{2}$ Mol. Hydrazinsulfat + Natriumacetat in orangegelben Nadelchen ab, die aus viel Eisessig umkrystallisiert werden können. Schmp. 239°; sehr schwer löslich selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln, in Natronlauge orangegelb, an der Luft oxydabel.

0.1077 g Sbst.: 16.2 ccm N (12.5°, 744 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 17.64. Gef. N 17.61.

Oxim. Scheidet sich bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkoholische Lösung des Aldehyds beim Stehen in warzenförmigen Krystallen ab, die in warmem Wasser, Alkohol, Eisessig reichlich, in Benzol und Ligroin schwer löslich sind und unscharf bei 150° schmelzen. Das salzsaure und schwefelsaure Salz kann aus Alkohol gut krystallisiert erhalten werden. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren tritt ein skatolähnlicher Geruch auf.

Anil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$. Gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen einer verdünnten alkoholischen Lösung des Aldehyds auf Zusatz von Anilin fast quantitativ abscheiden. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, in der Hitze ziemlich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. 246° unter Zersetzung.

0.1739 g Sbst.: 0.4829 g CO_2 , 0.0831 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 76.22, H 5.12.

Gef. » 75.73, » 5.34.

Analoge schwer lösliche Anile entstehen mit Benzinidin (gelbe Nadeln aus heißem Alkohol, schmilzt über 300°), *p*-Toluidin (grüngelbe Blättchen aus heißem Benzol, Schmp. 173°), *m*-Aminobenzoessäure (gelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, Schmp. über 290°), *p*-Phenylendiamin (gelbe Blättchen, Schmp. über 300°, sehr schwer löslich).

Versuche, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung darzustellen oder durch Kochen damit unter Zusatz von Natriumacetat die Perkinsche Reaktion auszuführen, verliefen resultatlos.

N-Methyl-oxindol-3-aldehyd (Formel III).

Der als Ausgangsmaterial benutzte *N*-Methyl-thioindigo-Scharlach wurde in folgender Weise dargestellt. Beim Turbinieren einer Lösung

von Isatin in 1 Mol. verdünnter Kalilauge mit etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat erstarrt die Flüssigkeit unter allmählicher Erwärmung auf ca. 60° in ca. einer Stunde zu einem roten Krystallbrei von *N*-Methylisatin, das abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol von etwas unverändertem Isatin getrennt wird¹⁾. Das auf diesem Wege in sehr guter Ausbeute erhaltene *N*-Methylisatin wurde zu gleichen Molekülen mit Oxythionaphthen in verdünntem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Soda zu der heißen Lösung erstarrt dieselbe fast augenblicklich zu einem roten Krystallbrei des Farbstoffs, der aus Solvent-Naphtha in roten Nadelchen erhalten wird. (Formel IV.)

0.1452 g Sbst.: 0.3688 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1032 g BaSO₄.

C₁₇H₁₁NSO₂. Ber. C 69.58, H 3.78, S 10.94.

Gef. » 69.27, » 3.86, » 10.87.

Zur Spaltung wird der Farbstoff mit alkoholischer Kalilauge zu einem Brei angerührt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt sich die Masse unter Entfärbung, und beim Verdampfen des Alkohols scheidet sich das Kaliumsalz des Aldehyds krystallinisch ab; es wird durch Absaugen von dem in Lösung bleibenden Kaliumsalz der Thiosalicylsäure getrennt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich der Aldehyd in gelblichen Krystallen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 186°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; aus der alkalischen, an der Luft oxydablen Lösung fällt konzentrierte Natronlauge das darin schwer lösliche Natriumsalz. Verdünnte Lösungen des Aldehyds färben sich mit wenig Eisenchlorid bräunlich-schwarz unter Abscheidung dunkler Flocken. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Phenylhydrazon. Breite, schwach gelbliche Nadeln aus Benzol + Ligroin, schwer löslich in Wasser, Schmp. 193°.

0.1106 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₆H₁₅N₃O. Ber. N 15.89. Gef. N 16.07.

Oxim. Darstellung wie bei dem unmethylierten Aldehyd. Kleine, gelbe, nicht gut ausgebildete Nadelchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 111°.

Aldazin. Orangegelbe Nadeln aus heißem Eisessig, Schmp. 211°.

0.0977 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 759 mm).

C₂₀H₁₃N₄O₂. Ber. N 16.22. Gef. N 16.13.

Die hellgelbe alkalische Lösung ist an der Luft beständig; in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich.

¹⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Patentanm. F. 26105; vergl. dagegen G. Heller, B. 40, 1299 [1907].

Anil. Hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 141°. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

0.1023 g Sbst.: 9.9 ccm N (13°, 758 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.24. Gef. N 11.52.

Das Benzidinderivat bildet grüngelbe Nadeln vom Schmp. 218°, das *p*-Toluidinderivat schöne gelbliche Nadeln, Schmp. 150°, die Verbindung mit *m*-Amino-benzoesäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, Schmp. 296°, die mit *p*-Phenylendiamin in orange gelben Nadeln. Schmp. 210° unter Zersetzung.

Indoxyl-2-aldehyd (Formel I).

Die Aufspaltung des Indigos mit Kalilauge in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd erfolgt erst bei 145–150°. Bei dieser Temperatur wird aber der gebildete Aldehyd bei längerer Einwirkung bereits wieder zersetzt, und es empfiehlt sich deshalb, nur kleine Mengen (5–10 g) auf einmal zu verarbeiten und einen großen Überschuß von Kalilauge zu verwenden. 5 g fein verteilter (synthetischer) Indigo werden in eine heiße Lösung von 50 g Ätzkali in 30–40 g Wasser eingetragen und unter lebhaftem Rühren schnell auf 150° erhitzt, bis eine homogene, bräunlichrote Lösung entstanden ist. Die Operation soll nur wenige Minuten dauern. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem aus den Kaliumsalzen der Anthranilsäure und des Indoxylaldehyds bestehenden Krystallbrei, der über Asbest scharf abgesaugt wird. Die geringen, im Filtrat befindlichen Mengen können vernachlässigt werden. Man löst nun den Rückstand in ca. $\frac{3}{4}$ l Wasser, leitet Luft durch, bis gleichzeitig gebildetes Indoxyl sich zu Indigo oxydiert hat (die Menge beträgt bei gut gelungenen Operationen nur 5–10%) und filtriert. Die Isolierung des Aldehyds kann nach der bereits beschriebenen Methode vorgenommen werden: eine zum Ansäuern der Lösung ausreichende Menge sehr verdünnter, durch Eisstücke gekühlter Schwefelsäure wird in einem großen Scheidetrichter mit viel Äther überschichtet und unter lebhaftem Schütteln allmählich mit dem alkalischen Filtrat versetzt. Die wäßrige, Anthranilsäure enthaltende Schicht wird abgelassen, die ätherische des Aldehyds nochmals mit etwas wäßriger Säure geschüttelt, worauf man den Aldehyd der ätherischen Lösung durch einige Kubikzentimeter 10-prozentiger Natronlauge entzieht und durch Versetzen mit 40-prozentiger Natronlauge als gelbes, krystallinisches Natriumsalz abscheidet, das durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißer konzentrierter Natronlauge gereinigt wird.

Bei dieser Methode läßt sich die Bildung von Chrysanilsäure (aus Anthranilsäure und Indoxylaldehyd), die Anlaß zu sehr lästigen Emulsionen gibt, nur durch schnelles Arbeiten mit kleinen Mengen

und Verwendung von viel Äther vermeiden. Etwas bequemer ist folgendes Verfahren, das auf der Bildung von Acetantranilsäure und Acetindoxylaldehyd beruht, die sich nicht mit einander vereinigen und größere Löslichkeitsdifferenzen zeigen.

Die wie vorstehend beschriebene erhaltene, alkalische, von Indoxyl befreite Lösung wird in der Kälte mit etwas Essigsäureanhydrid bis zur schwach sauren Reaktion durchgeschüttelt; sie trübt sich schnell und scheidet einen krystallinischen, graugelben Niederschlag von Acetylindoxyl-2-aldehyd ab, während Acetantranilsäure in Lösung bleibt. Man filtriert schnell ab und krystallisiert aus heißem Tigroin um, aus dem die in der Kälte fast unlösliche Verbindung in farblosen Nadeln erhalten wird. Schmp. 145° .

0.1414 g Sbst.: 9 ccm N (19° , 748 mm).

$C_{11}H_9NO_3$. Ber. N 6.89. Gef. N 7.16.

Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit 10-prozentiger Natronlauge tritt Verseifung ein, und beim Einkochen scheidet sich das gelbe Natriumsalz des Indoxylaldehyds aus.

Das Phenylhydrazon des Indoxylaldehyds scheidet sich auf Zusatz von Phenylhydrazin zur Lösung des Aldehyds in verdünntem Alkohol in gelben Nadeln aus, die sich an der Luft oberflächlich braun färben und unter Zersetzung bei ca. 116° schmelzen. Das Aldazin mittels Hydrazinsulfat erhalten, bildet kleine orangerote Nadelchen, die sich etwa über 150° zersetzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Das Anil bildet orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 195° unter Zersetzung.

0.1066 g Sbst.: 11.1 ccm N (15° , 745 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O$. Ber. N 11.89. Gef. N 12.10.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Indoxylaldehyds mit dem doppelten Volumen 20-proz. Salzsäure und erwärmt vorsichtig, so färbt sie sich allmählich rot, dann dunkelrotviolett, und es scheidet sich ein aus feinen Nadeln bestehender, schwarzvioletter Niederschlag ab; dieser ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol mit intensiv rotvioletter Farbe; von Natronlauge wird er mit intensiv blauer Nuance aufgenommen und fällt bei sofortigem Ansäuern anscheinend unverändert wieder aus. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so verschwindet die blaue Färbung unter völliger Zersetzung des Farbstoffes schließlich vollständig.

Es gelang nicht, den Farbstoff durch Umkrystallisieren in einer zweifellos reinen Form zu erhalten. Die Analysen des direkt gewonnenen Produktes gaben Zahlen, die auf ein basisches Salz von der Zusammensetzung $2C_{17}H_{12}N_2O_2 + HCl$ hinweisen.

Denselben Farbstoff erhielten wir auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Chrysanilsäure mit Salzsäure. Im Filtrat ist Anthranilsäure sowie Ameisensäure nachweisbar, die durch Destillation der sauren Lösung isoliert wurden. Das letztere Verfahren ist für die Gewinnung des Farbstoffes bequemer.

3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyd (Formel V).

2-Indol-2-thionaphthen-indigo wird mit ca. 2 Teilen sehr konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Farbstoff nach vorübergehender Grünfärbung in einen Brei gelber Nadelchen verwandelt hat, die scharf abgesaugt und auf Ton gestrichen werden. Aus ihrer wäßrigen Lösung wird der Aldehyd durch Essigsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Nadelchen vom Schmp. 107° , schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf mit an Anthranilsäureester erinnerndem Geruch.

0.1440 g Sbst.: 0.3241 g CO_2 , 0.0427 g H_2O . — 0.1797 g Sbst.: 0.2291 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_6\text{SO}_2$. Ber. C 60.64, H 3.40, S 17.99.

Gef. » 60.87, » 3.32, » 17.50.

Der Aldehyd wird in verdünnter alkoholischer Lösung von Eisenchlorid dunkel olivgrün gefärbt; er reduziert ammoniakalische Silberlösung und löst sich in Bisulfit. Sein Phenylhydrazon krystallisiert in breiten, goldgelben Nadeln vom Schmp. 137° .

Versetzt man die alkoholische Lösung des Aldehyds mit etwa 5-proz. Schwefelsäure, so färbt sie rot und scheidet nach kurzer Zeit einen roten, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag ab, der aus viel heißem Alkohol in schönen, langen, roten Nadeln erhalten wird. Die Ausbeute beträgt ca. 85 % des angewandten Aldehyds.

0.1473 g Sbst.: 0.3558 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1166 g Sbst.: 0.1760 g BaSO_4 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$. Ber. C 65.76, H 3.25, S 20.67.

$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_3$. » » 65.50, » 3.05, » 20.96.

Gef. » 65.88, » 3.31, » 20.73.

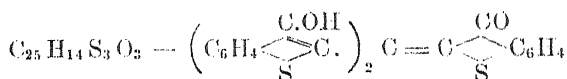
Der Farbstoff ist in heißer verdünnter Natronlauge mit rotvioletter Farbe löslich, scheidet sich aber als Natriumsalz beim Erkalten in sehr charakteristischen, musivgoldglänzenden Blättchen vollständig wieder ab. Leichter löslich ist das Salz in verdünntem Alkohol, aus dem es in prachtvoll goldglänzenden, kompakten Tafeln krystallisiert, die die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2\text{Na}$ besitzen.

0.3681 g Sbst.: 0.0749 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 6.93. Gef. Na 6.60.

Aus dem bei der Farbstoffdarstellung erhaltenen wasserklaren, schwefelsauren Filtrat wurde nach Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge der Alkohol vertrieben, hierauf wieder angesäuert und die Hälfte überdestilliert. Im Destillate konnten mit den bekannten Reaktionen (HgCl_2 , AgNO_3 usw.) beträchtliche Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden.

Ein mit obigem Farbstoff identisches Produkt erhielten wir beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle 3-Oxythionaphthen und 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd mit etwas konzentrierter Salzsäure. Die dabei erhaltene, fast quantitative Ausbeute ließ es schon sehr wahrscheinlich erscheinen, daß hier die Vereinigung beider Verbindungen zu einem Dithionaphthyl-methan-Derivat, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$, ohne Abspaltung von Ameisensäure vor sich geht. Immerhin war die Möglichkeit der Bildung eines Trithionaphthen-Farbstoffes etwa von der Formel



nicht ausgeschlossen, und die Analyse konnte hierüber kaum Aufschluß bringen. Eine Entscheidung läßt sich aber leicht herbeiführen durch die Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit 6-Chloroxythionaphthen. Aus beiden Verbindungen resultiert ein dem obigen außerordentlich ähnlicher Farbstoff, der aus Solvent-Naphtha in feinen roten Nadeln krystallisiert.

0.1502 g Sbst.: 0.0615 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ClS}_2\text{O}_2$. Ber. Cl 10.30. Gef. Cl 10.20.

$\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}_3\text{O}_2$. » » 13.47.

Dasselbe Resultat ergab sich auch aus der Zusammensetzung des Farbstoffes aus Oxythionaphthaldehyd und Monobromoxythionaphthen.

2-Oxy-thionaphthen-3-aldehyd (Formel VI).

2-Indol-3-thionaphthen-indigo wurde mit der 10—15-fachen Menge 20-proz. Kalilauge zum Kochen erhitzt. Aus der zunächst entstehenden grünen Lösung, aus welcher Säuren noch den ursprünglichen Farbstoff regenerieren, scheiden sich sehr bald unter Entfärbung schwach grau gefärbte Kryställchen ab, die nach dem Absaugen durch Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen mit konzentrierter Kalilauge gereinigt werden. Säuren setzen aus ihrer Lösung den Aldehyd in Freiheit, der aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 126—127° erhalten wird.

0.1556 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.2444 g BaSO₄.

C₉H₆SO₂. Ber. C 60.64, H 3.40, S 17.99.

Gef. » 60.30, » 3.81, » 17.79.

Der Aldehyd ist sehr schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Flüchtigt mit Wasserdämpfen, riecht ähnlich dem isomeren 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd. Es reduziert Silberlösung und wird in verdünnter alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Hydrazin entstehen feine gelbe Nadeln eines fast unlöslichen Aldazins, Schmp. 203°; mit Anthranilsäure erhält man eine feinkrystallinische, gelbe Fällung eines schwer löslichen Azomethins, Schmp. 249°.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren verändert sich der Oxythionaphthaldehyd, ebenso wie der analoge Oxindolaldehyd, allmählich unter Bildung gelbroter Zersetzungsprodukte, die nicht näher untersucht wurden.

411. H. R. Kruyt: Die Umwandlungen der *cis*-Zimtsäuren.

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

Vor kurzem veröffentlichte Hr. Hans Stobbe¹⁾ eine Anzahl interessanter Versuche über diesen Gegenstand. »Diese Tatsachen sind so überraschend und so ungewöhnlich, daß es schwer fällt, eine Deutung zu finden. Man kann hier vorläufig nur Vermutungen äußern.« So lauten seine Worte im dritten Abschnitt seiner Abhandlung. Es scheint mir indes, daß die von Tammann entwickelte Theorie, in der er den Mechanismus der spontanen Krystallisation in zwei Teilprozesse zerlegt, in einen der Kernbildung, einen zweiten des Krystallisationswachstums, instande ist, Stobbes Resultate im Zusammenhang mit anderen Erfahrungstatsachen dem Verständnis näher zu rücken. Dazu wird nur erfordert, daß man Tammanns Theorie dahin ausdehnt, daß sie nicht nur für das Gleichgewicht fest-flüssig, sondern ebenfalls auf das Gleichgewicht fest-fest anwendbar wird.

¹⁾ B. 44, 2739 [1911].

²⁾ Ph. Ch. 25, 442 [1898] und Krystallisieren und Schmelzen, S. 148 ff., Leipzig 1903.

Nach Tammann findet in einer unterkühlten Schmelze fortwährend die Bildung äußerst kleiner Krystallisationskeime statt. Diese Kernbildung nimmt mit fallender Temperatur bis zu einem gewissen Maximalwert zu, um dann wieder abzunehmen. Der Zusammenhang zwischen der Krystallisationsgeschwindigkeit und der Unterkühlung ist derart, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit bei fallender Temperatur zunächst steigt, durch ein Maximum geht und sodann (wie alle Reaktionsgeschwindigkeiten) bei Abnahme der Temperatur gleichfalls abnimmt. Das Maximum ist häufig sehr flach, während der aufsteigende bezw. der absteigende Ast der Kurve steil verlaufen; häufig aber tritt auch ein mehr gleichmäßiger Verlauf auf¹⁾.

Nun liegt das Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit gewöhnlich bei einer viel höheren Temperatur als das der Kernbildung, wie unsere Fig. 1 es schematisch angibt. Unterkühlt man somit eine Flüssigkeit nur wenige Grade, so findet praktisch keine Kernbildung statt; unterkühlt man stärker, so nimmt die Kernbildung zu, aber infolge der sehr geringen Krystallisationsgeschwindigkeit entzieht

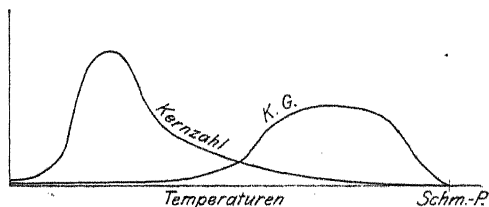


Fig. 1.

sich die Krystallisation der Beobachtung. Erwärmt man indes das in dieser Weise unterkühlte Präparat, so werden die Kerne infolge der mit der Temperatur ansteigenden Krystallisationsgeschwindigkeit alsbald wachsen, und die Krystallisation läßt sich nunmehr beobachten. Die eigentliche Krystallisation findet somit nicht statt bei der tiefsten Unterkühlungstemperatur, sondern bei einer höher liegenden; sie ist indes eine Folge der stärkeren Kernbildung bei der betreffenden tieferen Temperatur.

Es ist nun ganz in Übereinstimmung mit den Prinzipien, nach denen Tammann diese Theorie für die Umwandlung flüssig-fest entwickelte (nach Gibbs Vorgang), wenn man die nämlichen Anschauungen auf die Umwandlung zweier fester Phasen in einander anwendet, welche enantiotrope Phasenisomere²⁾ (polymorphe Formen) sind. Dann spielt der Umwandlungspunkt die Rolle des Schmelz-

¹⁾ Vergl. Tammann, Gedenksboek van Bemmelen, S. 297, Helder-Holland 1910.

²⁾ Vergl. Kruyt, B. 43, 540 [1910].

punktes der soeben genannten Theorie, die Umwandlungsgeschwindigkeit entspricht dann der Krystallisationsgeschwindigkeit. Die Kernbildung wollen wir hier dann mit dem Namen »Umwandlungs-Kernbildung« bezeichnen.

Handelt es sich um monotrope Phasenisomere, so ist einer entsprechenden Änderung der Sachlage Rechnung zu tragen. Es fehlt dann der Umwandlungspunkt, wo Umwandlungsgeschwindigkeit sowie Umwandlungs-Kernbildung gleich null werden. Nach Ostwalds¹⁾ sowie Schaums²⁾ Darstellung ist der Umwandlungspunkt oberhalb [des Schmelzpunktes gerückt. Dem Gange der Umwandlungsgeschwindigkeits-Kurve sowie dem der Umwandlungs-Kernbildungs-Kurve entspricht somit allein die linke Hälfte unserer Fig. 1. Im allgemeinen wird das Maximum in der Umwandlungsgeschwindigkeits-Kurve nicht mehr zum Ausdruck kommen³⁾, und nur dem absteigenden Aste wird eine reelle Bedeutung beizulegen sein.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit fängt dann also beim Schmelzpunkt der labilen Modifikation mit einem großen Werte an, und verläuft bei fallender Temperatur nach stets abnehmenden Werten.

In der Kurve der Umwandlungs-Kernbildung wird im allgemeinen das Maximum (das ja weit unter dem Schmelzpunkt bzw. dem Umwandlungspunkt liegt) noch auftreten. Die Umwandlungskurve wird somit beim Schmelzpunkt der betreffenden Modifikation mit einem kleinen Wert (der aber nicht null ist) auftreten und bei fallenden Temperaturen wieder ansteigen.

Liegen mehrere labile Modifikationen vor, wie bei der *cis*-Zimtsäure, so wird man für jede Umwandlung ein spezielles System von Umwandlungsgeschwindigkeit und Umwandlungs-Kernbildungs-Kurven finden, denn die Kernzahl der 68°-Säure wird selbstverständlich in einem Krystall der 58°-Säure nicht dieselbe sein, wie in einem solchen der 42°-Säure, gerade so wenig, wie die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesen zwei verschiedenen Krystallmedien die nämliche sein wird, wenn auch beide Male das Endprodukt 68°-Säure ist.

Die hier gegebenen Ausführungen befinden sich nun in völliger Übereinstimmung mit Stobbes Beobachtungen. Wenden wir uns zunächst seinen Umwandlungsversuchen zu, so wollen wir in erster Linie versuchen, aus Stobbes Daten den Verlauf der verschiedenen

¹⁾ Ph. Ch. **22**, 289 [1897]. ²⁾ A. **300**, 215 [1898].

³⁾ Bekanntlich tritt nur bei der β -Dibrom-propionsäure (Lehmann, Molekularphysik I, S. 99) noch ein solches Maximum auf.

Kurven abzuleiten. Scharf definierte Zahlenwerte liegen nicht vor, und unsere Figuren können somit nur schematisch den Sachverhalt angeben. S. 2742 bzw. 2743 (Versuche mit Impfen, in denen somit die Umwandlungs-Kernbildung keine Rolle spielt) liefern uns Anhaltspunkte für die Umwandlungsgeschwindigkeit, wie Fig. 2 es angibt.

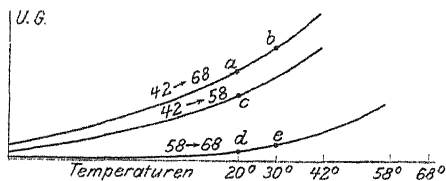


Fig. 2.

Ich zitiere hier die betreffenden Sätze, die zur Konstruktion der Figur führten:

Punkt *a*: »Die Trübung . . . ist bei Zimmertemperatur (ca. 20°) in etwa 5 Minuten vollendet« (S. 2742 oben).

Punkt *b*: »Arbeitet man bei 30°, so erfolgt die Umwandlung schneller« (S. 2742, 7. Z. v. o.).

Relative Lage von *a* und *c*: »in gleicher Weise« (S. 2742, 11. Z. v. o. Vergl. auch die mikroskopischen Versuche S. 2743).

Relative Lage von *c* und *d*, Punkt *e*: Bei der Begegnung der 58°-Säure und 68°-Säure schienen beide zuerst indifferent gegen einander zu sein. Erst als um wenige Grade (bis weit unterhalb 58°) erwärmt wurde¹⁾, wuchs die 68°-Säure in die 58°-Säure hinein« (S. 2743, 13. Z. v. o.).

Die Seiten 2744 bzw. 2745 liefern uns Material, um einen Blick auf die Kurve der Umwandlungs-Kernbildung zu erhalten, da es sich hier um Versuche ohne Impfen handelt.

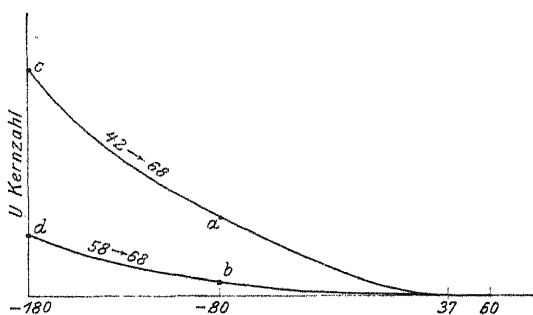


Fig. 3.

Fig. 3 wurde aus folgenden Mitteilungen Stobbes abgeleitet:

Bei 370: »Der Inhalt aller Röhrechen zeigte den ursprünglichen Schmelzpunkt« (S. 2744, 17. Z. v. o.), Kerne waren also praktisch nicht gebildet.

¹⁾ In Fig. 2 habe ich diese Temperatur (Punkt *e*) = 30° gesetzt. Kr.

Punkt *a*: »Röhrchen . . . sogar nur 5 Minuten lang im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt . . . Umwandlung in die 68°-Säure«. (S. 2744, 19. Z. v. u.)

Punkt *b*: Vergl. die Tabelle S. 2744. Es ist also eine Unterkühlung von mehr als 2 Stunden nötig, um die Umwandlung zu ermöglichen.

Punkt *c*: »42°-Säure war fast momentan in 68°-Säure verwandelt«. (S. 2744, 3. Z. v. u.)

Punkt *d*: »58°-Säure in Allo Säure verwandelt«. (S. 2744, 2. Z. v. u.)

Man beachte, daß Stobbe auf S. 2745, 8. Z. v. o. sagt: »daß die ursprünglich glänzenden Krystalle *nach* der Kühlung milchig getrübt erscheinen.«

Nach dem Abkühlen (und somit nicht bei der tiefsten Temperatur der Unterkühlung), d. i. als wiederum die Temperatur des Zimmers erreicht war und die bei tiefer Temperatur gebildeten Kerne in ein Temperaturgebiet größerer Umwandlungsgeschwindigkeit gelangt waren. Aus der Fußnote auf S. 2745 ergibt sich, daß Stobbe die Wichtigkeit dieses Unterschiedes intuitiv bereits selbst gefühlt hat.

Gegen Fig. 3 könnte man das Bedenken haben, daß vielleicht zwischen *a* und *c* das Maximum der 42 → 68-Kurve liegt. Tatsächlich wird eine spezielle Untersuchung in dieser Richtung darüber näheren Aufschluß geben müssen.

Ich glaube, durch Obiges den Beweis erbracht zu haben, daß die Stobbeschen Resultate nicht »ungewöhnlich« sind, daß sie sich im Gegenteil in guter Übereinstimmung befinden mit den Theorien, die für andere Stoffe den Sachverhalt beschreiben, und daß eine Erklärung *sui generis* also nicht erforderlich wird.

Wir wollen nunmehr die Tammannsche Theorie noch verwenden, um einen Einblick in Stobbes Erstarrungsversuche zu gewinnen.

Was die Krystallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten Schmelzen anbetrifft, so stehen uns hier nur zwei Daten zur Verfügung: Für —21° (»Eis-Kochsalzgemisch«) wird angegeben:

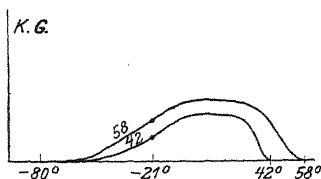


Fig. 4.

»Die Krystalle der 58°-Säure wachsen schnell durch die ganze Schmelze . . . Die 42°-Säure . . . krystallisiert langsamer« (S. 2750, 18. Z. v. o.). Und für —80°: (es) »zeigte sich in keinem Falle, auch nicht bei stundenlangem Verweilen, irgendwelche Neigung zur Krystallisation« (S. 2750, 21. Z. v. u.).

Da es nicht wahrscheinlich ist, daß die Kurve der Krystallisationsgeschwindigkeit zwischen dem Schmelzpunkte und —25° ihr Maximum nicht erreicht hätte, und wir uns bei dieser Temperatur

somit bereits auf dem absteigenden Aste befinden, so erscheint uns die Fig. 4 als wahrscheinlichste Kombination.

In Fig. 5 habe ich die Daten über die Kernzahl in unterkühlten Schmelzen gezeichnet. Es folgen hier die Argumente, die dazu geführt haben, die Kurven in der gezeichneten Reihenfolge bei den verschiedenen Temperaturen anzugeben. Bei 0° muß die Kernbildung der 42° -Säure die größte sein.

»Das Erstarren der Schmelzen erfolgt bei der Kühlung bis auf 0° manchmal plötzlich, manchmal erst nach Minuten oder gar . . . erst nach Stunden und Tagen« (S. 2749, unten). »Das Erstarrungsprodukt war in jedem Falle die 42° -Säure« (S. 2750, 7. Z. v. o.).

Offenbar ist die Kernzahl der 58° - bzw. 68° -Säure bei dieser Temperatur verschwindend klein.

Bei -21° : Das Erstarrungsprodukt war meist die 42° -Säure, zuweilen aber auch die 58° -Säure (S. 2750, 13. Z. v. o.).

Die Kurve der 42° -Säure liegt hier somit am höchsten, dann folgt die für die 58° -Säure; die für die 68° -Säure scheint noch praktisch mit der Achse zusammenzufallen.

Bei -80° : »Das Erstarrungsprodukt war immer die 58° -Säure. 42° -Säure und 68° -Säure wurden niemals beobachtet« (S. 2750, 12. Z. v. u.).

Die Kernbildung der 58° -Säure übertrifft somit die der anderen Kerne ganz bedeutend. Vermutlich hat also die Kurve der 58° -Säure ihr Maximum bei -80° oder in der Nähe dieser Temperatur. Der Versuch, den Stobbe auf S. 2751 (oben) beschreibt, findet seine Erklärung selbstverständlich darin, daß nach Fig. 3 die Krystalle der 42° -Säure mit Kernen der 68° -Säure imprägniert sein können, jene sich also beim Erwärmen hierin umsetzen. (Nach Fig. 2 ist gerade die Umwandlungsgeschwindigkeit $42 \rightarrow 68$ relativ groß.) Es wird somit ein Erstarren zu 68° -Säure die Folge sein.

Es ließen sich noch weitere Kombinationen der vorangehenden Schemata anführen, um das Gesagte zu verdeutlichen. Zur Raumersparnis verzichte ich darauf. Ich glaube, daß es nicht schwer hält, die verschiedenen Versuche im Anschluß an die gegebenen Figuren zu überblicken. Eine genaue experimentelle Kontrolle der gegebenen Schemata bleibt selbstverständlich erwünscht.

In einer¹⁾ der beiden Abhandlungen, die der hier erörterten vorangehen, hat Stobbe sich über den Unterschied zwischen »Isomerie und Polymorphis-

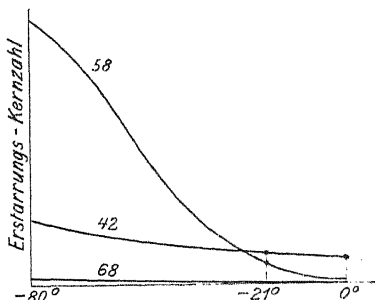


Fig. 5.

¹⁾ B. 44, 2731 [1911].

mus« ausgesprochen. Diese Betrachtungen weichen mehr oder weniger von den meinigen¹⁾ ab, denen Biilmann²⁾ vor kurzem eine interessante Betrachtung widmete. Ich hoffe, darauf bald a. a. O. ausführlicher zurückzukommen, auch schon deshalb, weil diesem Problem m. E. eine große prinzipielle Bedeutung zukommt, speziell auch in Fragen über die Homochromisomerie (Hantzsch)³⁾. Hier möchte ich nur darauf hinweisen, daß ich völlig mit Stobbe darin übereinstimme, daß es, so lange sich keine positive Andeutung für einen intramolekularen Unterschied nachweisen läßt, als ganz willkürlich zu betrachten ist, die befriedigende Erklärung aufzugeben, daß es sich nur um eine Lagerung nach verschiedenen Punktsystemen handelt. Außerdem aber vergesse man Folgendes nicht:

Die Tatsache, daß die stabilste Form den höchsten Schmelzpunkt aufweist, ist für Phasenisiomere völlig verständlich⁴⁾. Daß auch für Komponentisomere (ja, selbst für dynamische Isomere) diese Regel gültig sein sollte, läßt sich nicht einsehen und ist wohl als ein Zufall zu betrachten. Da nun diese Regel sich dennoch in allen bestrittenen Fällen als gültig herausgestellt hat, ist doch die durchsichtige Erklärung höher zu stellen als die, welche dazu führen würde, die regelmäßige Reihenfolge der Schmelzpunkte dem Zufalle zuzuschreiben. Auch bei den *cis*-Zimtsäuren scheint mir noch kein Grund vorhanden, um auf Komponentisomerie zu schließen. Das sehr selten vorkommende Auskrystallisieren der 68°-Säure aus der auf -21° unterkühlten Schmelze dieser Säure scheint mir doch ein sehr zweifelhaftes Kriterium zu sein. Es lassen sich noch wohl mehr oder weniger wahrscheinliche Gründe für das seltene Vorkommen angeben. Solange denn auch kein zwingenderes Argument gefunden ist, scheint mir Phasenisomerie ein mehr befriedigender Schluß als die *Contradictio in terminis* (die Stobbe in euphemistischer Weise mit dem Namen »Zwitterschluß« belegt), zu welcher die hier erörterte Untersuchung führt.

Dies ist um so mehr der Fall, als alle anderen Tatsachen in jener Abhandlung, sowie in der nicht weniger wichtigen vorangehenden⁵⁾ sich bei dieser Erklärung völlig anschließen.

Nachschrift während der Korrektur. Hr. Julius Meyer hat in seiner soeben veröffentlichten Abhandlung (B. 44, 2966 [1911]) die Umwandlungen der festen Formen m. E. unrichtig gedeutet. Ein »Optimum der Umwandlungsgeschwindigkeit« tritt im allgemeinen nicht auf bei der Umwandlung von monotropen Phasenisomeren, keinesfalls 200° unterhalb des Schmelzpunktes. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt somit ab bei Temperaturenniedrigung, die Kernzahl dagegen wächst unter den nämlichen

¹⁾ loc. cit. ²⁾ B. 44, 827 [1911].

³⁾ B. 43, 1651 [1910] und 44, 2001 [1911].

⁴⁾ Vergl. z. B. Bakhuys-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 160 (Braunschweig 1901).

⁵⁾ B. 44, 2785 [1911].

Verhältnissen, und diese ist hier dann auch ausschlaggebend. — Übrigens kann man dieser Abhandlung entnehmen, daß die Kurve der Krystallisationsgeschwindigkeit der 68°-Säure oberhalb der beiden anderen in meiner Fig. 4 zu zeichnen ist, was auch der Erwartung entspricht.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium, 11. Oktober 1911.

412. Heinrich Kirmreuther:

Dichloro-disulfamino-platosalze, ein Beitrag zur Stereoisomerie des Platins und zur Umlagerungsfähigkeit der Sulfaminsäure.

[Mitteilung a. d. Anorg.-chem. Laboratorium d. Prof. Hofmann a. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1911.)

Seitdem die Sulfaminsäure nach dem Verfahren von Raschig¹⁾ durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Hydroxylaminchlorhydratlösung leicht in reinster Form zu erhalten ist, ist sie mehrfach Gegenstand des Interesses und der Untersuchung geworden. Wie die Versuche von Divers und Haga²⁾ ergaben, ist die Sulfaminsäure charakterisiert als Derivat des Ammoniaks durch Bildung komplizierter Ammoniumverbindungen mit Quecksilber- und Silbersalzen. Auf der anderen Seite erweist sie sich nach Leitfähigkeitsversuchen von Sakurai³⁾ als starke Säure, weit stärker als die schweflige Säure, und es geht hieraus hervor, daß die Amidogruppe keineswegs die Acidität der Säure abschwächt. Sie vereinigt also basische und stark saure Eigenschaften in sich, und die Möglichkeit zu einer innerkomplexen Salzbildung, wenn solche überhaupt bei derartig einfach konstituierten Körpern auftritt, ist gegeben. So stellte auch A. Callegari⁴⁾ ihr Kupfer- und Nickelsalz her zum Vergleich mit den innerkomplexen Verbindungen dieser Metalle mit Aminosäuren, fand jedoch hierbei, daß die normalen Reaktionen des Kupfer- resp. Nickelions unverändert fortbestehen.

Raschig hat schon versucht, die Sulfaminsäure mit Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure in Reaktion zu bringen, erhielt aber aus der konzentrierten Lösung der letzteren unverändert jene zurück.

Ich ließ Sulfaminsäure auf Kaliumplatinchlorür einwirken und erhielt hierbei zwei Kaliumsalze vom Dichloro-disulfamino-Platin. Das leichter lösliche gelbe α -Salz $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2.\text{SO}_2)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ A. 241.

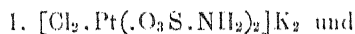
²⁾ C. 1897, I, 11.

³⁾ C. 1897, I, 12.

⁴⁾ C. 1906, II, 1118.

und das schwerer lösliche, fast farblose β -Salz $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3)_2]\text{K}_2$ enthalten beide nur die Kaliumatome in ionogener Bindung und reagieren völlig neutral.

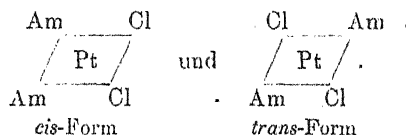
Gegen die Annahme einer Strukturisomerie der beiden Salze im Sinne der Formeln



spricht zunächst die weitgehende Übereinstimmung im chemischen Verhalten, insbesondere auch die neutrale Reaktion, die nach Formel 2 unverständlich bliebe. Ausgeschlossen aber wird die Annahme einer Strukturisomerie durch das Verhalten der beiden Salze gegen Kalilauge. Beide lösen sich darin mit intensiv goldgelber Farbe und fallen auf Säurezusatz wieder unverändert aus. Wie die Analyse des goldgelben Kaliumsalzes aus dem β -Salz bewies, werden hierbei die quaternären Salze gebildet, die sich — da nach Formel 1 keine weitere Salzbildung erfolgen kann — nur von der Formel 2 ableiten können, also Platosimine, $[\text{Cl}_2\cdot\text{Pt}(\text{NH}\cdot\text{SO}_3)_2]\text{K}_4$, sein müssen.

Es findet demnach in alkalischer Lösung eine Strukturverschiebung statt, und dennoch fallen beim Ansäuern die beiden verschiedenen Salze aus; diese sind also durch Strukturverschiebung nicht in einander überführbar und können nicht strukturisomer sein.

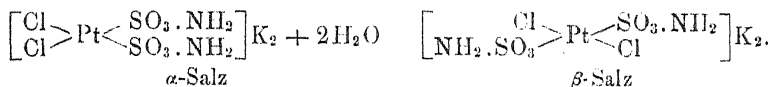
Nun kennt man vom Dichloro-platosamin $[\text{Cl}_2\text{PtAm}_2]$ schon seit langer Zeit zwei Isomere, die als Peyrones Chlorid und Reises Chlorid unterschieden werden. Werner¹⁾ hat gezeigt, daß diese beiden stereoisomer sind nach den Bildern



Da die Unterschiede dieser beiden Formen ganz ähnlicher Art sind, wie ich sie bei meinen Salzen beobachten konnte, zögere ich nicht, auch diese für stereoisomer zu erklären und halte das α -Salz für die *cis*-Form und das β -Salz für die *trans*-Form. Der absolut strenge Beweis ließ sich zwar nicht führen, doch lassen eine Reihe von Analogien mit schon bekannten Platin-Isomerien uns mit großer Wahrscheinlichkeit die Entscheidung treffen. Die gelbe Verbindung — kräftig gefärbt — erweist sich danach als die *cis*-Form; sie ist in Wasser leichter löslich. 1 Tl. löst sich in 38 Tln. Wasser

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen. Braunschweig 1909, und Lehrbuch der Stereochemie. Fischer, Jena 1904.

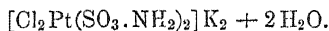
und wandelt sich unter dem Einfluß eines Überschusses von Sulfaminsäure in die stabilere *trans*-Form um. Die erheblich geringere Löslichkeit dieser (1 Tl. löst sich in 342 Tln. Wasser), die hellere Farbe und die Beständigkeit charakterisieren sie in Übereinstimmung mit schon bekannten Beispielen.



cis-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinat,
 $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$

5 g Kaliumplatinchlorür werden in 30 ccm Wasser gelöst, filtriert und zu der kalten Lösung 2 g Sulfaminsäure, in 10 ccm Wasser gelöst, gegeben. Die rote Farbe der Kaliumplatinchlorürlösung bleibt zunächst unverändert bestehen. Erst nach mehrstündigem Stehen geht diese zurück, und nach einem Tag haben sich aus der jetzt goldgelben Lösung große, gelbe, zu krustigen Gebilden verwachsene Krystalle ausgeschieden. Diese werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die mikroskopische Betrachtung zeigt tafelförmige, gelbe Krystalle mit guter Begrenzung, schwach pleochroitisch, von hoher Doppelbrechung, parallel den Diagonalen auslöschend, von mittlerem Brechungsvermögen und guter Spaltbarkeit. Manche Krystalle zeigen natürliche, scharf ausgebildete Ätzfiguren, sie gehören wahrscheinlich der rhombischen Klasse an.

0.1654 g Sbst., mit Sodasalpeter geschmolzen: 0.0572 g Pt, 0.0827 g AgCl.
 — 0.1343 g Sbst., mit H_2SO_4 abgeraucht: 0.0455 g Pt, 0.0401 g K_2SO_4 . —
 0.1249 g Sbst., mit rauchender HNO_3 abgeraucht: 0.1007 g BaSO_4 .



Ber. Pt 34.09, Cl 12.41, K 13.63, S 11.20.

Gef. » 34.58, 33.88, » 12.37, » 13.41, » 11.07.

Die Verbindung hält das Krystallwasser sehr fest gebunden, im Vakuum über Phosphorpentoxyd erfolgt nur ganz langsame Verwitterung der Krystalle; durch Erwärmen auf 90° ist nur 1 Molekül des Krystallwassers zu entfernen, das zweite geht erst über 130° weg.

0.2108 g Sbst. bei 130° : 0.1978 g Sbst. wasserfrei.

$2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.29. Gef. H_2O 6.17.

Beim trocknen Erhitzen der Substanz erfolgt ruhige Zersetzung, Schwefeldioxyd entweicht, das weiße Sublimat gibt beim Erwärmen mit Lauge Ammoniak ab. Die gesättigte kalte Lösung (Löslichkeit bei 21° 1 Tl. Sbst. auf 38 Tle. Wasser) ist gelb gefärbt und reagiert neutral. Sie gibt mit Chlorbarium nach dem Ansäuern mit verdünnter

Salzsäure auch beim Erwärmen keine Fällung, ein Beweis, daß die Amidosulfonsäure in der inneren Sphäre komplex gebunden, dadurch vor der hydrolytischen Spaltung geschützt ist. Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Komplexsalzes fällt in reichlicher Menge ein flockiges, gelbes Silbersalz aus, das von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst wird; langsam erfolgt dann neuerliche Trübung und Fällung von Chlorsilber. Überchlorsäure fällt das Kalium sofort als Perchlorat. In Lauge löst sich die Verbindung sehr leicht mit intensiv goldgelber Farbe auf; beim Ansäuern krystallisiert sie unverändert in gelben Tafeln von rhombischem Umriß aus. Ammoniak wirkt lösend wie Lauge; langsam in der Kälte, rascher beim Anwärmen entfärbt sich die Lösung unter Bildung von Dichlordiamin-Platin. Ebenso verdrängt Pyridin die Amidosulfonsäure aus dem Komplex, wodurch in kleinen, verfilzten, gelblichen Nadeln das von Jörgensen¹⁾ dargestellte und von Werner²⁾ als *trans*-Form angesprochene Dichloro-dipyridin-Platin erhalten wurde.

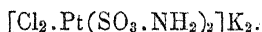
0.1146 g Sbst.: 0.0523 g Pt, 0.0746 g AgCl.

(Pt.Py₂)Cl₂. Ber. Pt 45.99, Cl 16.74.

Gef. » 45.64, » 16.09.

Ausgehend von dem *cis*-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit sollte man auch die *cis*-Form des Dichlor-dipyridin-Platins erwarten. Daß bei Eintritt neuer Gruppen in das komplexe Radikal derartige Konfigurationsänderungen häufig auftreten, darauf hat Werner³⁾ erst in jüngster Zeit hingewiesen.

trans-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit,



Diese Verbindung wird erhalten, wenn man mehr als 2 Mol. Amidosulfonsäure auf 1 Mol. Kaliumplatinchlorür einwirken läßt. Es erwies sich am vorteilhaftesten, 5 g Kaliumplatinchlorür in 30 ccm Wasser zu lösen und hierzu 5 g Sulfaminsäure in 30 ccm Wasser zu geben. Nach eintägigem Stehen hat sich wieder zunächst das oben beschriebene gelbe α -Salz abgeschieden; in geringer Menge mischt sich diesem bereits ein feinkrystalliner, blaßgelber Niederschlag bei. Nach dem Abfiltrieren von dieser ersten Ausscheidung fällt am zweiten oder dritten Tag die reine *trans*-Form allein aus. Es muß demnach unter dem Einfluß des Überschusses an Sulfaminsäure die Umwandlung der *cis*-Form in die *trans*-Form vor sich gehen. Rascher wird das β -Salz erhalten, wenn man die Sulfaminsäure mit dem Kalium-

¹⁾ J. pr. [2] 33, 504 [1886].

²⁾ Werner, Lehrbuch der Stereochemie. Fischer, Jena 1911.

³⁾ B. 44, 873 [1911].

platinchlorür bei Wasserbadwärme reagieren läßt. Nach 2—3 Stunden hat die Lösung eine kanariengelbe Farbe angenommen, und beim Erkalten scheidet sich das *trans*-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit wasserfrei in reinen, fast farblosen, stark verfilzten Nadeln mit schiefer Auslöschung und schwacher Doppelbrechung aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser, in dem die Verbindung in der Kälte nur sehr wenig (1 Tl. löst sich bei 21° in 342 Tln. Wasser), in der Wärme leichter löslich ist, fällt sie in kleinen, wetzsteinähnlichen, oft sternchenförmig über einander gelegten Krystallen aus, die doppeltbrechend parallel den Diagonalen auslöschen.

0.1439 g Sbst.: 0.0523 g Pt. — 0.1232 g Sbst.: 0.0441 g Pt, 0.0645 g AgCl. — 0.1398 g Sbst.: 0.1184 g BaSO₄. — 0.1180 g Sbst.: 0.0389 g K₂SO₄.

[Cl₂Pt(SO₃.NH₂)₂]K₂. Ber. Pt 36.38, S 11.89, Cl 13.24, K 14.55.
Gef. » 36.34, 35.79, » 11.64, » 12.94, » 14.80.

In den qualitativen Reaktionen zeigt die wasserfreie *trans*-Verbindung sich nicht verschieden von der oben beschriebenen *cis*-Form. Die wäßrige Lösung reagiert neutral, mit Silbernitrat fällt ein flockiger, hellgelber Niederschlag aus, der von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst wird. In Lauge löst sich auch das β -Salz mit intensiv goldgelber Farbe. Pyridin wirkt ein unter Bildung des *trans*-Dichlorodipyridin-Platins, das nach dem Abdampfen im Vakuum in Wasser ungemein schwer löslich in spitz gezahnten Nadeln, zu Sternchen geordnet, krystallisiert.

0.1176 g Sbst.: 0.0536 g Pt, 0.0782 g AgCl.
Cl₂PtPy₂. Ber. Pt 45.99, Cl 16.74.
Gef. » 45.57, » 16.44.

trans-Dichlor-diiminosulfon-tetrakaliumplatinit,
[Cl₂Pt(NH.SO₃)₂]K₄.

1 g des β -Salzes werden in wenig Wasser aufgeschlümmt und mit etwas mehr reinster Kalilauge (Merck) versetzt, als zur Lösung nötig ist. Auf Zusatz von absolutem Alkohol scheiden sich aus der goldgelben Flüssigkeit ölige Tropfen ab, die beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarren. Diese wird mehrmals zur Entfernung des überschüssigen Kaliumhydroxyds mit absolutem Alkohol gewaschen, danach mit Äther und im Vakuum getrocknet. Intensiv gelbe, radialstrahlig zusammengesetzte Prismen, doppeltbrechend.

0.1467 g Sbst.: 0.0454 g Pt, 0.0840 g K₂SO₄. — 0.1045 g Sbst.: 0.0331 g Pt, 0.0457 g AgCl.

[Cl₂Pt(NH.SO₃)₂]K₄. Ber. Pt 31.86, K 25.49, Cl 11.60.
Gef. » 31.67, 30.95, » 25.71, » 10.80.

In Wasser löst sich das Tetrakalium-Salz leicht mit tiefgelber Farbe, die Lösung reagiert stark alkalisch, herrührend von weitgehender Hydrolyse. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt sofort wieder das fast farblose *trans*-Dikalium-Salz in spitz rhomboidalen Krystallen aus.

Dibrom-disulfamin-kaliumplatinit, $[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$.

2 g der *trans*-Dichlorverbindung werden mit etwas mehr als 2 Mol. Bromkalium in 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung erfolgt langsam, zunächst scheidet sich ein orangegelber, krystalliner Niederschlag ab, der bei weiterem Erwärmen in Lösung geht. Beim Erkalten fällt die Dibromverbindung prächtig krystallisierend aus. Kurze, hellorangefarbene Prismen mit beiderseits aufgesetzten Domen, im durchfallenden Licht hellgelb gefärbt, im polarisierten Licht mit lebhaften Interferenzfarben, parallel der langen Achse auslöschend.

0.1434 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — 0.1901 g Sbst.: 0.1405 g BaSO_4 .

$[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$. Ber. Pt 31.20, S 10.24.

Gef. » 31.38, » 10.14.

Beim Erhitzen erfolgt ruhige Zersetzung, Schwefeldioxyd entweicht, Ammoniumsalze sublimieren weg. Das Sublimat und der Rückstand, in verdünnter Salpetersäure aufgenommen, geben mit Silbernitrat Fällung von Bromsilber. Die Verbindung ist in der Kälte in Wasser kaum löslich, auch in der Wärme nur schwer mit gelber Farbe. In verdünnter Kalilauge löst sie sich in der Kälte goldgelb und wird aus der Lösung durch Säurezusatz wieder gefällt.

Dijod-disulfamin-kaliumplatinit, $[\text{J}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$.

2 g des *trans*-Dichlor-disulfamin-kaliumplatinitis werden mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. In dem Maße, wie die Chlorverbindung in Lösung geht, färbt sich die Flüssigkeit tiefdunkelbraun, und ein rotbrauner, glänzend krystalliner Niederschlag fällt aus. Man setzt das Erwärmen noch einige Minuten fort und filtriert alsdann ab. Bei zu langem Erwärmen findet teilweise Zersetzung unter Platinmetall-Abscheidung statt. Kleine, beiderseits durch aufgesetzte Domen abgestumpfte Prismen, doppeltbrechend parallel der Längsachse auslöschend, schwach pleochroitisch von heller braun nach dunkler braun.

0.1500 g Sbst.: 0.0415 g Pt, 0.0368 g K_2SO_4 . — 0.1685 g Sbst.: 0.1097 g JAg.

$[\text{J}_2\text{Pt}(\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2)_2]\text{K}_2$. Ber. Pt 27.12, K 10.84, J 35.32.

Gef. » 27.66, » 11.02, » 36.19.

Beim trocknen Erhitzen schwärzen sich die Krystalle, alsdann sublimieren Jod und Ammoniumsalze weg, die mit Lauge Ammoniak abgeben. Geruch nach Schwefeldioxyd. In der Kälte in Wasser

kaum löslich, geht die Jodplatin-Verbindung beim Anwärmen langsam mit gelber Farbe in Lösung. Silbernitrat fällt aus dieser Jodsilber aus. Mit Chlorbarium entsteht keine Trübung, die auf Hydrolyse der Sulfaminsäure hindeutete. Der durch Strukturverschiebung des Sulfaminsäure-Restes bedingte saure Charakter der Verbindung gibt sich durch die glatte Löslichkeit in Lauge zu erkennen. Aus der tiefgelben, alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Jodverbindung wieder aus.

413. N. Zelinsky: Über Dehydrogenisation durch Katalyse.

[Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

In vorliegender vorläufiger Mitteilung will ich die Aufmerksamkeit auf die sehr glatt verlaufende Dehydrogenisation der Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe durch Katalyse lenken. Als vortrefflicher Katalysator erscheint in diesem Falle Palladium in Form von Palladiumschwarz, welches in passender Weise¹⁾ dargestellt, sehr aktiv ist. Weniger energisch wirkt Palladiumasbest. Die katalytische Dehydrogenisation von Hexamethylen und Methyl-hexamethylen vollzieht sich unter den von mir ermittelten Bedingungen in der Weise, daß zugleich alle sechs Atome Wasserstoff von dem Hexamethylenring abgespalten werden. Der durch den Katalysator passierte Kohlenwasserstoff enthält nicht die Zwischenprodukte der Dehydrogenisation: das Tetrahydro- und Dihydro-benzol. Die Dehydrogenisation der genannten Polymethylen-Kohlenwasserstoffe beginnt schon bei 170° und verläuft ziemlich energisch bei 200°. Wir haben hier eine katalytisch vor sich gehende Dehydrogenisation schon bei jener Temperatur, welche nach Sabatier und Senderens für Hydrogenisationsprozesse in Gegenwart von Nickel am günstigsten erscheint. Gleichzeitig mit dem Steigen der Temperatur wächst auch die Geschwindigkeit der Dehydrogenisation unter dem Einfluß des Palladiums und erreicht das Maximum gegen 300°. Aber auch bei dieser Temperatur verläuft dieser Prozeß glatt: als gasförmiges Spaltprodukt erscheint nur Wasserstoff, als flüssiges Benzol bzw. Toluol. Die Umwandlung der Hexamethylene in aromatische Kohlenwasserstoffe wird also durch tieferen Zerfall des Kohlenwasserstoffgerüsts unter

¹⁾ Durch Reduktion von Palladiumammoniumchlorür, $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$, mittels Ameisensäure in Gegenwart von Alkali.

Bildung von Methan nicht kompliziert, was bekanntlich bei der Dehydrogenisation in Gegenwart von Nickel stattfindet. Die oben genannten Verfasser haben gezeigt¹⁾, daß oberhalb 240° Hexamethylen durch Nickel in Benzol und Methan gespalten wird und in Gegenwart von Wasserstoff gegen 270—300° keine Hydrogenisation des Benzols mehr stattfinden kann, da letzteres vollkommen in Methan zerfällt.

Um einen Begriff von dem intensiven Verlauf der Dehydrogenisation unter den von mir entdeckten Bedingungen zu geben, will ich ein Beispiel anführen: 22.3 g Hexamethylen wurden über Palladiumschwarz bei 300° geleitet. Die Röhre, mit welcher ich arbeitete, hatte 38 cm Länge bei 14 mm Innenweite und enthielt 16.6 g Palladiumschwarz. Vor Einführung des Kohlenwasserstoffes wurde die Dehydrogenisationsröhre einige Zeit im Wasserstoffstrom auf 200° resp. 300° erhitzt, dann die Wasserstoffzufuhr abgestellt und der Kohlenwasserstoff eingeleitet. Die Wirkung des Katalysators verrät sich bereits mit den ersten Tropfen des eingeführten Hexamethylens, welches bei der Berührung mit Palladium sofort in Wasserstoff und Benzol dissoziiert. Die Dissoziation geschieht desto vollkommener, je langsamer das Hexamethylen eingeführt wird. Schon bei einmaligem Passieren über Palladium — der Versuch nahm 4 Stunden 12 Minuten in Anspruch — lieferte die angegebene Menge Hexamethylen 15.97 l Gas, welches ausschließlich aus Wasserstoff bestand (83.48 % der Theorie).

Die Untersuchung des Gases bewies die vollkommene Abwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen; gegen Bromwasser und Permanganat erwies es sich ganz indifferent; es enthielt nur einen geringen Gehalt an mechanisch beigemengter Luft.

1. $V = 92.6$ cm. Nach Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor blieben 89.6 cm; danach wurde der Wasserstoff mittels Palladium nach Hempel absorbiert, und es blieben 12.5 cm Gas, was fast vollkommen reinem Stickstoff entspricht, da an Sauerstoff 3 cm erhalten worden waren.

2. $V = 30.4$ cm. Nach Absorption mittels Phosphor blieben 30.2 cm, nach Behandlung mit Palladium 0.8 cm, d. i. reiner Stickstoff.

Das flüssige Produkt der Analyse — 19.28 g — riecht stark nach Benzol und besitzt $n_{20} = 1.4769$, während der entsprechende Wert für Hexamethylen 1.4266 bei 19° ist. Nach dem zweiten und dritten Überleiten über Palladium, wobei noch 2.45 und 0.68 l Wasserstoff erhalten werden konnten, wurde das Benzol über Natrium destilliert: Sdp. 80—80.5° und $n_{20} = 1.4958$; beim Abkühlen auf 0° erstarrte es vollkommen. In vorliegendem Versuche wurden im ganzen 19.10 l Wasserstoff und 16.63 g Benzol gesammelt. Trotz guter Abkühlung der Vorlage hat doch ein kleiner Verlust an Kohlenwasserstoff durch Verflüchtigung stattgefunden. Dagegen stimmte die Menge des aus-

¹⁾ A. ch. [8] 4, 336, 361 [1905].

geschiedenen Wasserstoffs mit der theoretischen (19.13) überein. Gerade so viel Wasserstoff mußten 22.3 g Hexamethylen bei vollkommener Umwandlung in Benzol ausscheiden.

Um zu zeigen, inwieweit die von mir studierte Dehydrogenisation von der Temperatur, der relativen Masse des Katalysators und der Dauer des Überleitens des Kohlenwasserstoffs über Palladium abhängt, will ich noch folgende Versuche anführen:

3 ccm Hexamethylen, während 10—12 Minuten durch ein Rohr mit nur 7 g Palladiumschwarz passierend, lieferten bei 200° 160 ccm Wasserstoff, d. h. 8% Hexamethylen haben sich in Benzol verwandelt. Dieselbe Menge Hexamethylen während derselben Zeit, jedoch bei 250°, lieferte 320 ccm Wasserstoff, d. h. 16% Hexamethylen gingen in Benzol über. Ebensoviele Hexamethylen und während derselben Zeit bei 300° gab 810 ccm Wasserstoff, d. h. 40.5% Hexamethylen wurden in Benzol verwandelt. In diesem Tempo verläuft die Dehydrogenisation bei verhältnismäßig raschem Überleiten des Kohlenwasserstoffs über Palladium.

Für mich blieb noch die Frage unentschieden, ob nicht auch hier, wenigstens teilweise, jene tiefere Zersetzung unter Abscheidung einer kohligen Masse stattfindet, welche Sabatier bei der Arbeit mit Nickel beobachtet hat. Obschon die Analyse mir die Abwesenheit von Methan und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen unter den Dehydrogenisationsprodukten bei Anwendung von Palladium gezeigt hatte, habe ich doch noch folgenden Versuch angestellt: Die Röhre mit dem Katalysator wurde auf 300° erhitzt und dann im Wasserstoffstrome auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, luftdicht verschlossen und gewogen. Nach einem Dehydrogenisationsversuch mit Hexamethylen wurde sie wiederum im Wasserstoffstrom auf gewöhnliche Temperatur gebracht, verschlossen und abermals gewogen. Es wurde keine Änderung des Gewichtes gefunden, folglich findet eine tiefere Zersetzung des Kohlenwasserstoffes unter Abscheidung einer kohligen Masse auf dem Katalysator nicht statt. Zu dieser Folgerung komme ich nur auf Grund meiner ersten Versuche in dieser Richtung.

Theoretisch sollte man natürlich erwarten, daß dasselbe Palladium als Katalysator bei tieferer Temperatur und in einer Wasserstoffatmosphäre die Katalyse auch in umgekehrter Richtung leiten, d. h. das Benzol hydrogenisieren wird. Tatsächlich ruft der frisch bereitete Katalysator, nur bis auf 100—110° erhitzt, eine leichte und rasche Hydrogenisation des Benzols hervor. So addierte Benzol ($n_{20} = 1.4998$) bei dreimaligem Überleiten über Palladium im Wasserstoffstrom sehr schnell Wasserstoff, wie man aus dem jeweiligen Sinken der Refraktion sehen kann: $n_{20} = 1.4490$, $n_{20} = 1.4296$ und $n_{22} = 1.4248$. Die letzte von diesen Konstanten entspricht reinem Hexamethylen.

Steigert man die Temperatur bei fortlaufender Wasserstoffzufuhr, so beobachtet man, daß bis 200° die Hydrogenisation sehr günstig verläuft, oberhalb dieser Temperatur aber der umgekehrte Prozeß — die Dehydrogenisation — hervortritt. Das Gleichgewicht scheint gegen 200° zu liegen.

Die katalytische Spaltung von Hexamethylenkohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Palladium ist sozusagen spezifisch. Hexan z. B. wird nicht dehydrogenisiert, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe; einigermaßen merkliche Dehydrogenisation unter dem Einflusse von Palladium findet auch beim Pentamethylen und Methyl-pentamethylen nicht statt, wenigstens nicht unterhalb 300°. Dies Verhalten ist sehr charakteristisch und stellt eine scharfe Grenze zwischen die fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffringe. Diese Eigentümlichkeit erlaubt, mittels der Katalyse die Kohlenwasserstoffe der Cyclopentan-Reihe von denjenigen der Cyclohexan-Reihe zu trennen, indem nur letztere in aromatische umgewandelt werden.

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit dem ausführlicheren Studium des Anwendungsgebietes der Dehydrogenisations-Katalyse mittels Palladium. Es ist hervorzuheben, daß auch Platin in Form von Platinschwarz, auf die gleiche Art wie Palladium dargestellt, ebenfalls, wenn auch in etwas geringerem Grade, die Fähigkeit besitzt, unter den angegebenen Bedingungen die Dehydrogenisation der Hexamethylen-Kohlenwasserstoffe hervorzurufen.

14.2 ccm Hexamethylen lieferten nach dem ersten Überleiten über Platinschwarz 5.92 l Gas, d. i. 62.5 % der Theorie. Nach dem zweiten Passieren wurden noch 2.13 l, d. i. im ganzen 85 % der theoretischen Menge Wasserstoff nach zweimaligem Berühren des Hexamethylens mit dem auf 300° erhitzten Katalysator erhalten. Hier beginnt die Dehydrogenisation schon bei 200°.

Nicht jedes Präparat von Platinschwarz ist imstande, die Dehydrogenisations-Katalyse hervorzurufen. Platinschwarz z. B., aus Platinchlorid durch Reduktion mittels Zink stauberhalten, vermag nur eine schwache Katalyse zu bedingen.

Von anderen Metallen wurde in diesem Sinne Kupfer untersucht, dessen dehydrogenisierende Wirkungen auf Alkohole von Sabatier und Senderens entdeckt wurden. Das Kupfer (Asbest wurde mit konzentrierter Kupfernitratlösung getränkt, geglüht und das Kupferoxyd mittels Wasserstoff reduziert) ist gegenüber Hexamethylen vollkommen inaktiv, und bei 300° wird keine Katalyse beobachtet. Indessen wurde Alkohol durch dasselbe Kupfer leicht in Aldehyd und Wasserstoff gespalten.

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziation von Hexamethylen und Methyl-hexamethylen in Wasserstoff und Benzol resp. Toluol wird von Palladium (auch Platin) **enorm** stark katalytisch beeinflusst.

2. Diese Dehydrogenisations-Katalyse beginnt schon bei 170° und erreicht ihr Maximum gegen 300°.

3. Bei tieferer Temperatur und in einer Wasserstoffatmosphäre ruft dasselbe Palladium die umgekehrte Reaktion — leichte und rasche Hydrogenisation des Benzols — hervor.

4. Der Gleichgewichtszustand bei der Hydrogenisation scheint gegen 200° zu liegen.

5. Palladium ist ein spezifischer Dehydrogenisations-Katalysator nur für Cyclohexan-Kohlenwasserstoffe.

Bei der Fortsetzung der Versuche möchte ich mir auf einige Zeit die ungestörte Bearbeitung des Gebiets in der angegebenen Richtung — Dehydrogenisations-Katalyse mittels der Metalle der Palladium- und Platingruppe — vorbehalten.

414. Fritz Ullmann und Ernst Knecht: Über Anthrachinon-thioxanthone¹⁾.

[Mitteilung aus dem Tech.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit hat F. Ullmann in Gemeinschaft mit P. Ochsner²⁾ und M. Sone³⁾ gezeigt, daß die Anthrachinon-acridone Küpenfarbstoffe sind. So färbt das vom β -Amino-anthrachinon sich ableitende 1.2-Anthrachinon-acridon, Baumwolle in orangen Tönen an, während die isomere 2.1-Verbindung ein bläulichiges Rot liefert. Führt man in diese Verbindung einen weiteren Acridonrest ein, so entsteht das violette, sich vom 1.5-Diamino-anthrachinon ableitende Anthrachinon-diacridon⁴⁾. Wir haben in der nachfolgenden Arbeit die Wirkung untersucht, welche durch den Ersatz der —NH-Gruppe in den Anthrachinon-acridonen durch —S— auf die Farbe hervorgerufen wird. Es sollten also mit anderen Worten die Anthrachinon-acridone mit den Anthrachinon-thioxanthonen verglichen werden, die sich zu

¹⁾ Vorl. Mitteilung B. **43**, 539 [1910]. ²⁾ A. **381**, 1 [1911]

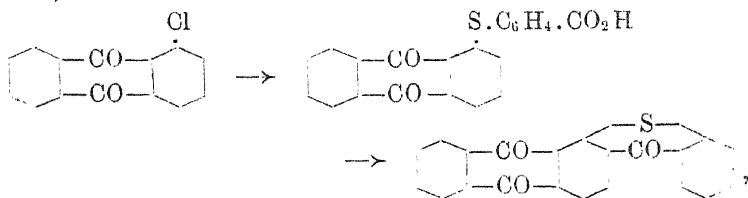
³⁾ A. **380**, 336 [1911].

⁴⁾ Indanthrenviolet R N extra der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

einander wie Indigo und Thioindigo verhalten. Hierbei wurde festgestellt, daß die Einführung von $-S-$ an Stelle der $-NH-$ Gruppe durchwegs eine Verschiebung der Nuance nach Gelb hervorruft.

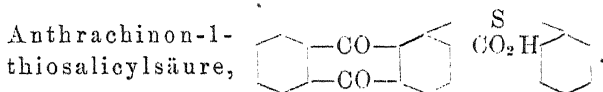
Dem roten Anthrachinon-2.1-acridon entspricht ein oranges Anthrachinon-2.1-thioxanthon¹⁾, und der isomeren orangen 1.2-Acridon-Verbindung entspricht das gelbe Thioxanthon-Derivat.

Was die Herstellung dieser schön krystallisierenden Verbindungen anbetrifft, so werden zuerst durch Umsetzung der betreffenden Chlor-Derivate mit Thiosalicylsäure die Anthrachinon-thiosalicylsäuren hergestellt und diese dann in Anthrachinon-thioxanthone,



verwandelt. Für die letztere Reaktion erwies sich *p*-Toluolsulfochlorid oder Phosphorpentachlorid als sehr geeignetes Kondensationsmittel.

Experimenteller Teil.



Die Gewinnung dieser Säure erfolgt am zweckmäßigsten unter Verwendung von Amylalkohol als Lösungsmittel.

Ein Gemisch von 9.7 g α -Chlor-anthrachinon²⁾, 6.2 g Thiosalicylsäure, 5.5 g wasserfreier Pottasche und 100 g Amylalkohol wird rückfließend im Ölbad auf 145–150° erwärmt. Unter Schäumen tritt alsbald Lösung ein, die Masse färbt sich erst gelb, dann orange, und nach einigen Stunden beginnt das Kondensationsprodukt, sich in orangen Krusten auszuschcheiden, die durch häufiges Schütteln von den Wänden des Kolbens abgelöst werden. Nach Ablauf von 6–7 Stunden wird der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen, die zurückbleibende orangerote Lösung durch Filtration von Spuren α -Chlor-anthrachinon getrennt und mit Salzsäure die Anthrachinon-thiosalicylsäure in

¹⁾ Hr. Urmenyi hat das entsprechende Anthrachinon-xanthon hergestellt, das gelb gefärbt ist und dessen Lenkoverbindung keinerlei Affinität zur Faser besitzt.

²⁾ A. 381, 2 [1911].

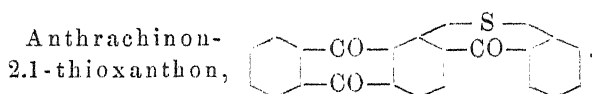
orange gelben Flocken ausgefällt, die durch Erwärmen krystallinisch werden. Die Ausbeute beträgt 14.4 g, d. s. 96% der Theorie. Die Säure schmilzt bei 248—250° und ist für die weiteren Umsetzungen rein genug. Durch Krystallisation aus Alkohol entstehen orange gelbe Tafeln, die bei 261° (korr.) schmelzen.

0.1683 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 0.0969 g BaSO₄.

C₂₁H₁₂O₄S (360). Ber. C 70.00, H 3.33, S 8.88.

Gef. » 69.82, » 3.49, » 8.68.

Die Säure ist gut löslich in der Siedehitze in Amylalkohol, Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol, leicht in Pyridin und Nitrobenzol mit oranger Farbe.



Bei den Versuchen, aus obiger Säure durch Abspaltung von Wasser mittels Schwefelsäure Anthrachinon-thioxanthon zu erhalten, bekamen wir unbefriedigende Ausbeuten, da ein großer Teil sulfiert wurde. Zinkchlorid lieferte zwar 60% an alkaliumlöslicher Substanz, aber die besten Ausbeuten wurden unter Verwendung von Phosphor-pentachlorid erzielt.

2 g Anthrachinon-thiosalicylsäure, 30 g frisch destilliertes Nitrobenzol und 1.2 g Phosphor-pentachlorid werden in einem mit kurzem Steigrohr versehenen Kölbchen erwärmt, wobei unter Entwicklung von Salzsäure Lösung eintritt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden entweicht zuerst Phosphoroxychlorid, das eventuell durch einen absteigenden Kühler kondensiert wird, dann findet die Abspaltung von Salzsäure statt, und nach kurzer Zeit ist die Kondensation beendet. Der Kolbeninhalt erstarrt alsbald zu einer Krystallmasse, die aus orangeroten, glänzenden Blättchen besteht. Diese werden unter Benutzung eines Leinwandfilters und schwach wirkender Saugpumpe abfiltriert und mit siedendem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1.85 g, d. s. 98% der Theorie. Das Produkt schmilzt bei 346° (korr.) und ist völlig rein.

0.1053 g Sbst.: 0.2338 g CO₂, 0.0298 g H₂O.

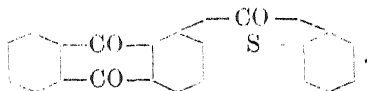
C₂₁H₁₀O₂S (342). Ber. C 73.68, H 2.92.

Gef. » 73.50, » 3.16.

Das Anthrachinon-thioxanthon ist in Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, wird dagegen von Nitrobenzol und Anilin in der Siedehitze aufgenommen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot gefärbt. Beim Verküpen mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht

eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein leuchtendes Orange übergehen.

Anthrachinon-1.2-thioxanthon,



Als Ausgangsmaterial für vorstehende Verbindung dient β -Chlor-anthrachinon, das von Rée¹⁾ aus der Chlorbenzoyl-*o*-benzoesäure gewonnen wurde. Zweckmäßiger wird aber diese Substanz nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 205195 aus dem technischen anthrachinon- β -sulfo-sauren Natrium und Chlor hergestellt. Die Umsetzung erfolgt genau nach der bei der α -Verbindung²⁾ angegebenen Methode, jedoch bedeutend langsamer. Nach Ablauf von 5 Stunden bildeten sich aus 40 g Natriumsalz 21.7 g β -Chlor-anthrachinon, und aus der Mutterlauge konnten 8 g reines Ausgangsmaterial regeneriert werden. Das β -Chlor-anthrachinon schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol bei 210° (korr.), ist in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol, leicht in Toluol und Eisessig. Es ist zum Unterschied von der gelben α -Verbindung nur ganz schwach gelblich gefärbt.

0.1554 g Sbst.: 0.0929 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2Cl$ (242.5). Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.78.

Die Umsetzung von β -Chloranthrachinon mit Thiosalicylsäure erfolgt genau nach dem beim α -Derivat angegebenen Verfahren, jedoch geht die Kondensation hier schwieriger vor sich, und selbst nach 8-stündiger Reaktionsdauer bleibt ein Teil des β -Chloranthrachinons unverändert. Die Rohausbeute beträgt 77 % der Theorie und erhöht sich unter Berücksichtigung des unveränderten Ausgangsmaterials auf 90 %. Den Schmelzpunkt der aus Amylalkohol umgelösten Anthrachinon-2-thiosalicylsäure³⁾ fanden wir jetzt bei 278° (korr.). Sie bildet orangegelbe Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Sie ist in der Siedehitze sehr schwer in Alkohol, schwer in Eisessig und leicht in Amylalkohol löslich.

0.1544 g Sbst.: 0.3956 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1037 g Sbst.: 0.0667 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{12}O_4S$ (360). Ber. C 70.00, H 3.33, S 8.88.

Gef. » 69.87, » 3.52, » 8.83.

Auch diese Säure läßt sich mit Schwefelsäure nicht in glatter Weise zum Anthrachinon-thioxanthon kondensieren. Recht gut gelingt dies aber mit Toluolsulfochlorid.

¹⁾ A. 233, 240 [1886]. ²⁾ A. 381, 2 [1911].

³⁾ In der vorläufigen Mitteilung (B. 43, 539 [1910]) ist er zu 271° (unkorr.) angegeben.

Ein Gemisch von 2 g Anthrachinon-thiosalicylsäure und 7 g *p*-Toluolsulfochlorid werden unter Rühren langsam auf 200° erhitzt und 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die braunrote Schmelze wird hierauf mit Alkohol heiß verdünnt und einige Zeit damit unter Rückfluß erhitzt. Hierbei scheidet sich das Anthrachinon-thioxanthon in kleinen, gelben Nadeln aus. Sie schmelzen bei 278° (korr.), und der Schmelzpunkt ändert sich beim Umlösen aus Pyridin nicht. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit weinroter Farbe; sie ist unlöslich in Alkohol, wird in der Siedehitze von Pyridin leicht, sehr schwer von Eisessig und Toluol mit gelber Farbe gelöst.

Fügt man zur hellgelben Lösung von 1 g Anthrachinon-thioxanthon in 30 ccm siedendem Pyridin 0.4 g einer technischen Hydrazinhydrat-Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit rot und es scheidet sich sofort das Anthrachinon-1.2-thioxanthon-azin¹⁾ (0.8 g) aus. Dieses wird heiß abfiltriert, erst mit siedendem Pyridin, dann mit Alkohol gewaschen und ein Teil davon für die Analyse nochmals aus der 50-fachen Menge siedendem Anilin umkrystallisiert.

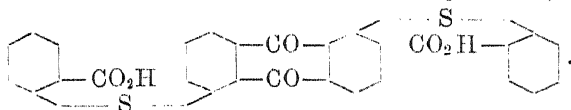
0.1277 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.0359 g H₂O.

C₂₁H₁₀ON₂S (338). Ber. C 74.55, H 2.96.

Gef. » 74.27, » 3.12.

Das Azin bildet gelbe, glänzende, in Alkohol unlösliche Blättchen. Es wird sehr schwer von Eisessig mit gelber Farbe aufgenommen, fügt man aber etwas starke Salzsäure hinzu, so erfolgt die Lösung sehr leicht, die Flüssigkeit färbt sich orange und fluoresciert dann stark grün. Siedendes Nitrobenzol und Anilin lösen leicht mit orangegelber Farbe. Die weinrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erscheint im auffallenden Licht stark violett gefärbt.

Anthrachinon-1.5-bis-thiosalicylsäure,



Als Ausgangsmaterial dient das 1.5-Dichlor-anthrachinon, das aus der leicht zugänglichen 1.5-Anthrachinon-disulfosäure²⁾ hergestellt wird. Unter Benutzung des für die Gewinnung von α -Chlor-anthrachinon angegebenen Apparates³⁾ wird eine Lösung von 5 g 1.5-anthrachinondisulfosaurem Kalium in 150 ccm Wasser und 40 ccm Salzsäure mit einer Lösung von 10 g Natriumchlorat in Reaktion

¹⁾ Formel siehe vorläufige Mitteilung B. 43, 539 [1910].

²⁾ B. 36, 4194 [1903]; 37, 66 [1904]. ³⁾ A. 381, 2 [1911].

gebracht. Hierbei scheiden sich innerhalb 2 Stunden 3 g, d. s. 91% der Theorie, annähernd reines 1.5-Dichlor-anthrachinon aus. Das Rohprodukt schmilzt bei 250° und nach dem Umlösen aus Toluol bei 251° (korr.). Es bildet citronengelbe Nadeln, die sehr schwer in Alkohol, leicht in Toluol in der Siedehitze löslich sind.

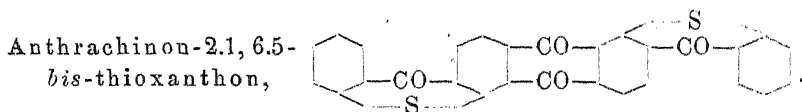
0.1935 g Sbst.: 0.1999 g AgCl.

$C_{14}H_6O_2Cl_2$ (277). Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.54.

Für die außerordentlich glatt verlaufende Kondensation werden 2.8 g 1.5-Dichloranthrachinon, 3.8 g Thiosalicylsäure, 3.5 g Pottasche und 30 ccm Amylalkohol im Ölbade rückfließend auf 150° erwärmt, wobei sich die Masse rot färbt und völlige Lösung eintritt. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des orangeroten Kaliumsalzes der Anthrachinon-bis-thiosalicylsäure, und nach 7 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Salz wird heiß abgesaugt, mit etwas Amylalkohol gewaschen, in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die neue Säure in orangen Flocken ausgefällt, die beim Erwärmen kristallinische Struktur annehmen. Die Ausbeute beträgt 5 g, d. s. 97% der Theorie. Die Säure schmilzt bei 346° und nach dem Umlösen aus der 75-fachen Menge siedenden Nitrobenzols bei 349° (korr.). Sie kristallisiert in ziegelroten Nadelchen, ist in der Siedehitze so gut wie unlöslich in Benzol und Toluol, außerordentlich schwer in Amylalkohol und Eisessig und gut in Nitrobenzol und Anilin mit orangegelber Farbe. Alkalien lösen mit orangeroter und konzentrierte Schwefelsäure mit trüber, bordeauxroter Farbe.

0.1359 g Sbst.: 0.3260 g CO_2 , 0.0416 g H_2O . — 0.2098 g Sbst.: 0.1950 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{16}O_6S_2$ (512). Ber. C 65.62, H 3.12, N 12.50.
Gef. » 65.42, » 3.40, » 12.76.



Die Kondensation vorstehender Säure zum Thioxanthonderivat lieferte unter Verwendung von Schwefelsäure unbefriedigende Ausbeuten. Benutzt man dagegen Toluolsulfochlorid oder Phosphorpentachlorid, so erhält man den Farbstoff direkt in reiner Form und mit einer Ausbeute von 90% der Theorie.

1 g fein gepulverte Anthrachinon-bis-thiosalicylsäure wird mit 7 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol und 2.2 g *p*-Toluolsulfochlorid unter häufigem Schütteln zum Sieden erhitzt. Unter Entwicklung von Salzsäure tritt Lösung ein, und alsbald scheidet sich aus der orange-

roten Flüssigkeit das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon in ziegelroten, glänzenden Blättchen aus, welche die Masse breiartig erfüllen. Nach dem Verdünnen mit etwas Nitrobenzol werden die Krystalle heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Rohprodukt (0.83 g) gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1228 g Subst.: 0.3170 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₂₈H₁₂O₄S₂ (476). Ber. C 70.59, H 2.52.

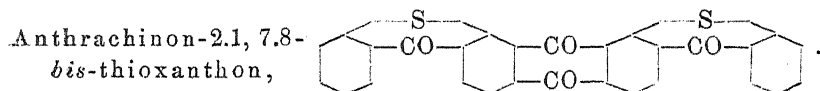
Gef. » 70.40, » 2.78.

Bei der Kondensation der Anthrachinon-*bis*-thiosalicylsäure (5.1 g) mittelst 4 g Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von 50 g Nitrobenzol bilden sich 4.3 g Thioxanthonderivat.

0.1640 g Subst.: 0.1630 g BaSO₄.

C₂₈H₁₂O₄S₂ (476). Ber. S 13.44. Gef. S 13.64.

Das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Phenol und Nitrobenzol, so gut wie unlöslich und schmilzt bei 360° noch nicht. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist weinrot gefärbt. Aus der blauvioletten Küpe wird Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen rot werden.



Das als Ausgangsmaterial dienende, aus der 1.8-Anthrachinon-disulfosäure hergestellte, in gelben Nadeln krystallisierende 1.8-Dichlor-anthrachinon schmilzt bei 202°, ist sehr schwer in Alkohol, leicht in siedendem Toluol löslich.

0.1692 g Subst.: 0.1739 g AgCl.

C₁₄H₆O₂Cl₂ (277). Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.42.

Die durch Kondensation mit Thiosalicylsäure daraus gewonnene Anthrachinon-1.8-*bis*-thiosalicylsäure bildet orangerote Krystalle, die bei 279° (korr.) schmelzen, in der Siedehitze schwer in Amylalkohol, leicht in Nitrobenzol und Anilin löslich sind.

0.1693 g Subst.: 0.4064 g CO₂, 0.0487 g H₂O.

C₂₈H₁₆O₆S₂ (512). Ber. C 65.62, H 3.12.

Gef. » 65.47, » 3.19.

Für die Kondensation werden 2 g Säure mit 4.8 g *p*-Toluolsulfochlorid und 8 g Nitrobenzol so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs klare, orange Lösung sich in einen Krystallbrei verwandelt, was nach kurzer Zeit der Fall ist. Hierauf wird die Masse mit 20 ccm Alkohol verdünnt, heiß abgesaugt und der Rückstand 1.7 g (90 % d. Th.) aus siedendem Anilin umkrystallisiert.

0.1437 g Sbst.: 0.3712 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₂₈H₁₂O₄S₂ (476). Ber. C 70.59, H 2.52.

Gef. » 70.45, » 2.69.

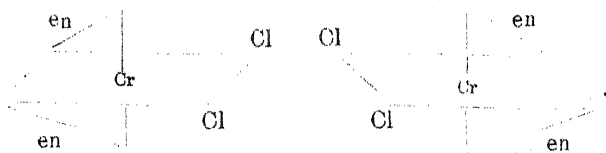
Das Anthrachinon-*bis*-thioxanthon bildet bordeauxrote, glänzende Nadeln. Es ist unlöslich in der Siedehitze in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Amylalkohol, wird von Anilin und Nitrobenzol gut gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure wird violettrot gefärbt. Aus der blauen Küpe wird Baumwolle in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen in ein blautichiges Rot übergehen.

415. A. Werner:

Über Spiegelbildisomerie bei Chromverbindungen. I.

(Eingegangen am 18. Oktober 1911.)

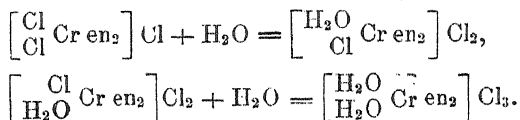
Da die Koordinationsverbindungen des Chroms große Analogie mit denjenigen des Kobalts zeigen, so lag es nach Auffindung der optisch aktiven Kobaltverbindungen nahe, auch die Spaltung von Chromverbindungen in Spiegelbildisomere zu versuchen. Die beim Chrom untersuchten Verbindungsreihen, welche Spiegelbildisomerie zeigen können, sind allerdings noch nicht zahlreich, und die Zahl der Reihen, welche sich für diese Versuche eignen, ist deshalb vorderhand eine recht beschränkte. Eine dieser Verbindungsreihen hat sich aber doch in die optischen Antipoden zerlegen lassen, nämlich die zuerst von P. Pfeiffer dargestellte 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromi-Reihe: [Cl₂ Cren₂]X. Den komplexen Radikalen der beiden optisch entgegengesetzt aktiven Reihen kommen folgende Konfigurationsformeln zu:



Es liegt theoretisch somit derselbe Fall vor, wie bei den vor kurzem beschriebenen¹⁾ 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobaltis-Salzen, d. h. Molekülasymmetrie I. Für die Spaltungsversuche mußte berücksichtigt werden, daß die 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromi-Salze in wäßriger²⁾ Lösung recht unbeständig sind, weil sie sehr

¹⁾ B. 44, 2445 [1911].

leicht Wasser aufnehmen und dabei in Chloro-aquo- und Diaquo-di-äthylendiamin-chromi-Salze übergehen:



Die Spaltung der Dichloro-diäthylendiamin-chromi-Reihe durch Umsatz ihres Chlorids mit Silber-bromcamphersulfonat zu versuchen, versprach deshalb wenig Erfolg. Es wurde deshalb nach einer anderen Methode gesucht und dann, auf Grund der bei Vorversuchen gemachten Beobachtung, daß die Bromcamphersulfonate der optischen Antipoden sehr große Löslichkeitsunterschiede zeigen, in der Tat eine recht einfache Trennungsmethode aufgefunden. Versetzt man nämlich eine frisch bereitete, gesättigte Lösung des Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorids mit *d*- α -bromcamphersulfonsaurem Ammonium, so scheidet sich sehr bald *d*- α -bromcamphersulfonsaures *l*-Dichloro-diäthylendiamin-chrom in schönen, violetten Krystallblättchen und in vollkommen reinem Zustande aus. Aus der Lösung kann man, nachdem durch Natriumdithionat etwas racemisches Dithionat ausgefällt ist, durch Zusatz von Kalium-chloroplatat: K_2PtCl_4 , die *d*-Form als Chloroplatat ausfällen, welches sich mit Silbernitrat leicht in das *d*-Nitrat überführen läßt. Es liegt auf der Hand, daß man in gleicher Weise mit *l*- α -bromcamphersulfonsaurem Ammonium zuerst das schwerlösliche *l*- α -bromcamphersulfonsaure *d*-Dichloro-diäthylendiamin-chrom ausfällen kann, dann mit Natriumdithionat racemisches Dithionat und zum Schluß mit Kaliumchloroplatat das Chloroplatat der *l*-Reihe. Man hat es somit in der Hand, nach Wunsch die beiden spiegelbildisomeren Verbindungsreihen zu gewinnen. Aus den α -Bromcamphersulfonaten und den Chloroplataten lassen sich die Salze der aktiven Reihen nach den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden ohne Schwierigkeiten darstellen. Wir haben die Chloride, Bromide und Nitrate der optisch isomeren Reihen dargestellt.

Als erstes interessantes Ergebnis dieser Spaltungen ist zunächst hervorzuheben, daß die *l*-Dichlororeihe mit der *d*-Bromcamphersulfonsäure und die *d*-Dichlororeihe mit der *l*-Bromcamphersulfonsäure schwer lösliche Salze gibt, während bei den früher beschriebenen Spaltungen immer das Gegenteil beobachtet wurde.

In der Farbe unterscheiden sich die aktiven Salze nicht von den racemischen; sie haben alle rotviolette Farbe. In der Löslichkeit sind aber Unterschiede vorhanden. Dies ergibt sich schon daraus, daß aus einer Lösung, die neben racemischem Salz eine der aktiven Kompo-

nenen im Überschuß enthält, durch Natriumdithionat nur racemisches Dithionat ausgeschieden wird, während die aktive Verbindung in Lösung bleibt. Auch das aktive Chlorid ist in Wasser leichter löslich als das racemische.

Für das optische Drehungsvermögen sind folgende Werte erhalten worden.

Chlorid		Bromid		Nitrat	
$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$
— 140°	— 415.10°	— 130°	— 419.9°	— 120°	— 366°
+ 140°	+ 415.10°	+ 124°	+ 400.52°	+ 122°	+ 372°

Bei den entsprechenden Salzen der optisch-aktiven Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Reihen¹⁾ sind folgende Drehungswerte festgestellt worden:

Chlorid		Bromid		Nitrat	
$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$	$[\alpha]$	$[\alpha]_M$
— 182°	— 552.4°	— 176°	— 571°	— 164°	— 511°
+ 184°	+ 558°	+ 168°	+ 554°	+ 164°	+ 511°

Die Differenzen in den molekularen Drehungen betragen somit:

Chlorid (*l*) 137.3°, Bromid (*l*) 151.1°, Nitrat (*l*) 145°,
 » (*d*) 142.9°, » (*d*) 153.5°, » (*d*) 139°,

d. h. etwa 140—150°. Die Werte können nicht sehr genau sein, weil sich diese Chrom- und Kobaltverbindungen in wäßriger Lösung, infolge von Aquosalsbildung, außerordentlich rasch racemisieren. Aus den Daten ist somit nur zu entnehmen, daß die Chromverbindungen in Bezug auf die Kobaltverbindungen ein um etwa 150° geringeres molekulares Drehungsvermögen zeigen, wodurch bewiesen wird, daß das Drehungsvermögen nicht nur von der Natur der mit den Zentralatomen verbundenen Gruppen, sondern auch von der Natur der Zentralatome selbst abhängig ist.

Die Racemisierung der aktiven Dichloro-diäthylendiamin-chromisalze erfolgt in wäßriger Lösung sehr rasch, wie sich aus folgenden beim *l*-Bromid gemachten Beobachtungen ergibt. Bei einer 0.5-pro-

¹⁾ Diese Verbindungsreihen werden in einer nächsten Mitteilung über optisch-aktive Kobaltverbindungen beschrieben werden.

zentigen Lösung wurden bei einer Schichtlänge von 10 cm folgende Werte erhalten:

$$\begin{array}{ll} \alpha = -0.65^\circ \text{ Anfangswert,} & \alpha = -0.25^\circ \text{ nach 1 Stunde,} \\ & \alpha = 0^\circ \text{ nach 3 Stunden.} \end{array}$$

Lösungen des Chlorids in halbverdünnter Salzsäure racemisieren sich langsamer. Bei einer 1-prozentigen Lösung in halbverdünnter Salzsäure wurden folgende Werte festgestellt:

$$\begin{array}{ll} \alpha = -0.65^\circ \text{ Anfangswert,} & \alpha = -0.70^\circ \text{ Anfangswert,} \\ \alpha = -0.50^\circ \text{ nach 1 Stunde,} & \alpha = -0.65^\circ \text{ nach } 1/2 \text{ Stunde,} \\ \alpha = -0.25^\circ \text{ » 14 Stunden,} & \alpha = -0.30^\circ \text{ » 3 Stunden,} \\ \alpha = -0.08^\circ \text{ » 2 Tagen,} & \alpha = -0.25^\circ \text{ » 14 » } \\ & \alpha = 0^\circ \text{ nach 3 Tagen.} \end{array}$$

Die soeben mitgeteilten Bestimmungen zeigen ferner, daß das Drehungsvermögen in halbverdünnter Salzsäure viel kleiner ist als in Wasser, was jedenfalls hauptsächlich auf der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation des Chlorids durch Salzsäure beruht. Einen ähnlichen Einfluß der elektrolytischen Dissoziation auf die Größe des Drehungsvermögens haben wir auch bei anderen Verbindungsreihen festgestellt. Allgemein scheint das nichtdissoziierte Salz eine wesentlich kleinere Drehung zu haben als das freie komplexe Ion. In welcher Weise sich der Vorgang der Autoracemisation bei den Dichloro-diäthylendiamin-chromisalzen vollzieht, ist vorderhand noch ganz unklar und wird Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein.

Als wichtigstes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist der Nachweis zu bezeichnen, daß auch bei den Chromverbindungen die von der Koordinationstheorie vorhergesehene Spiegelbildisomerie bei asymmetrischem Bau des Moleküls besteht, und daß die aktiven Chromverbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Kobaltverbindungen ein um etwa 150° kleineres molekulares Drehvermögen zeigen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von
racemischem 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorid.

1. 100 g blaues, oxalsaures Chromkalium¹⁾, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2$, werden pulverisiert und mit 320 ccm 10-prozentiger Äthylendiamin Lösung in einer Porzellanschale auf freier Flamme und unter fortwährendem Rühren so lange erhitzt, bis sich aus der dunkelvioletten Lösung ein rotes Salz abzuscheiden beginnt, was gewöhnlich bei beginnendem Sieden der Fall ist. Nun läßt man erkalten, filtriert das abgeschiedene

¹⁾ J. pr. [1] 27, 431 [1842].

Salz ab und wäscht es, da es in kaltem Wasser unlöslich ist, gut mit Wasser aus. Dem so gewonnenen Salz kommt folgende Konstitution zu: $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2][(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cr en}]$; Ausbeute 45 g.

2. Je 30 g dieses Salzes werden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und zu einem Brei verrieben, den man so lange stehen läßt, bis eine Probe, auf der Tonplatte abgepreßt, ein gelbes Salz zurückläßt. Ist dies nach längerem Stehen nicht der Fall, so zieht man das rötlich gefärbte Salz ab, wäscht es mit Alkohol und Äther und versetzt es neuerdings mit 20 ccm Salzsäure, worauf sich das gelbe Salz innerhalb weniger Minuten bildet. Dieses gelbe Salz ist Oxalato-diäthylendiamin-chromchlorid: $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Cr en}_2]\text{Cl}$. Ausbeute 8 g.

3. Je 20 g Oxalatochlorid werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure in einem Erlenmeyer-Kolben unter Umschütteln so lange vorsichtig erhitzt, bis alles Oxalatosalz gelöst ist und die Lösung eine kirschrote Farbe angenommen hat, wozu etwa 3 Minuten nötig sind. Nun gibt man die Lösung in eine Krystallisierschale, versetzt sie unter kräftigem Verreiben mit dem Spatel so lange tropfenweise mit Alkohol, bis sich ein violettes Salz abzuscheiden beginnt. Nach einigem Stehen erstarrt dann die Lösung zu einem dicken, violetten Brei, den man ^{schwarz} absaugt und gut mit Alkohol und Äther wäscht, um etwa ^{beigefärbte} Oxalsäure zu entfernen. Das so gewonnene violette Salz ist 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorid. Ausbeute 8 g.

Zu den Spaltungsversuchen kann dieses Salz direkt ^{erwärmung} finden. Will man ganz reines Dichlorosalz darstellen, ^{verfährt} man folgendermaßen:

Je 5 g des Rohproduktes werden in 20 ccm Wasser auf ^{erwärmt}, rasch ein wenig erwärmt und die Lösung in einen etwas ^{saure} enthaltenden Kolben filtriert. Nach Zusatz von etwa 5 ccm ^{saure} und Einstellen in eine Eiskochsalzmischung scheidet dies ^{saure} reines Violeochlorid in kleinen, rotvioletten Nadeln ab. ^{bindung} (durch Kratzen der Gefäßwände mit dem Spatel kann man die Abscheidung beschleunigen.) Ausbeute 2.5 g.

Spaltung von 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-chromichlorid ^{2.4} mittels *d*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium.

10 g $[\text{Cr en}_2]\text{Cl}_2$ (Violeochlorid) werden in 200 ccm Wasser ⁽¹⁹⁾ gelöst und von einer kleinen Menge ungelösten Rückstandes rasch abfiltriert. Die violette Lösung wird dann in einem Erlenmeyer-Kolben mit 18 g *d*-bromcamphersaurem Ammonium versetzt und etwa 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Das Bromcamphersulfonat scheidet

sich in kleinen, glänzenden Krystallschüppchen ab, die man abfiltriert und gut mit Alkohol und Äther auswäscht. Ausbeute 6.5—7 g.

Versetzt man das violett gefärbte Filtrat mit Natriumdithionat und schüttelt kräftig durch, so scheidet sich racemisches Dithionat aus, welches abfiltriert wird. Das Filtrat vom Dithionat gibt mit Kaliumchloroplatat (K_2PtCl_4) versetzt, etwa 2.5 g eines violettrot gefärbten Platinsalzes, welches aus fast reinem *l*-Dichloro-diäthylen-diamin-chromi-chloroplatat besteht.

d-Bromcamphersulfonsaures *l*-Dichloro-diäthylen-diamin-chrom.

Das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte *d*-Bromcamphersulfonat ist rein. Dies wurde dadurch festgestellt, daß eine Probe desselben in Chlorid umgewandelt und dieses in Bromcamphersulfonat zurückverwandelt wurde. Das aus der umgefällten Probe dargestellte Chlorid zeigte das gleiche Drehungsvermögen wie das aus dem nicht umgefällten Bromcamphersulfonat erhaltene.

0.1074 g Sbst.: 0.0150 g Cr_2O_3 .

$[Cl_2Cr en_2]SO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Ber. Cr 9.40. Gef. Cr 9.55.

In Wasser ist das *d*-Bromcamphersulfonat ziemlich gut löslich. Die frisch bereitete Lösung hat rotviolette Farbe. Beim Stehen ändert sich die Farbe und wird schließlich gelbstichig rot.

Bestimmung des optischen Drehvermögens.

1-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge.

$\alpha = -0.35^\circ$ nach 1 Minute,	$\alpha = -0.25^\circ$ nach 2 Minuten,
$\alpha = -0.15^\circ$ » 5 Minuten,	$\alpha = +0.10^\circ$ » 15 » ,
$\alpha = +0.25^\circ$ » 45 » ,	$\alpha = +0.40^\circ$ » 14 Stunden.

Der zuerst beobachtete Drehwert ergibt:

$[\alpha] = -35^\circ$, $[M] = -193.55^\circ$.

l-Bromcamphersulfonsaures *d*-Dichloro-diäthyldiamin-chrom.

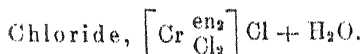
Dieses Salz wurde aus dem racemischen Chlorid unter Verwendung von *l*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium in der gleichen Weise dargestellt wie das *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Reihe. Im Aussehen und in der Krystallgestalt stimmt es mit letzterem vollkommen überein.

0.1009 g Sbst.: 0.0140 g Cr_2O_3 .

$[Cl_2Cren_2]SO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$. Ber. Cr 9.40. Gef. Cr 9.49.

Bestimmung des optischen Drehvermögens.

1. für weißes Licht: $\alpha = +0.34^\circ$, $[\alpha] = +34^\circ$, $[M] = +188.02^\circ$,
2. für Natriumlicht: $\alpha_D = +0.32^\circ$, $[\alpha]_D = +32^\circ$, $[M]_D = +176.9^\circ$.



Zur Darstellung der Chloride werden 3.5 g der Bromcampher-sulfonate in 4 cm konzentrierter Salzsäure gelöst und die rasch fil-trierten Lösungen mit wenig Alkohol versetzt. Beim Verreiben der Lösungen mit dem Spatel scheiden sich die Chloride krystallinisch ab. Man filtriert sie rasch ab und wäscht sie gut mit Alkohol und Äther aus. Zur Reinigung löst man sie in möglichst wenig kaltem Wasser auf und versetzt die Lösungen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure, worauf die reinen Chloride sehr bald in kleinen, violetten Nadelchen auskrystallisieren. Sie werden rasch abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. In Wasser sind sie sehr leicht löslich. Ausbeute 0.8 g.

Analyse des *l*-Chlorids. 0.1062 g Sbst.: 0.0276 g Cr_2O_3 . — 0.1021 g Sbst.: 0.1482 g AgCl. — 0.1371 g Sbst.: 0.0058 g H_2O (bei 100° getrocknet). — 0.1520 g Sbst.: 0.0071 g H_2O (bei 120° getrocknet).

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 17.53, Cl 35.91, H_2O 6.04.

Gef. » 17.78, » 35.86, » 4.2, 4.66.

Bestimmung des Drehungswertes von *l*-Chlorid in halbverdünnter Salzsäure.

1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, $\alpha = -0.65^\circ$, $[\alpha] = -65^\circ$; $[\text{M}] = -192.72^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.65^\circ$ sofort nach Auflösung, $\alpha = -0.50^\circ$ nach 1 Stunde,
 $\alpha = -0.25^\circ$ nach 14 Stunden, $\alpha = -0.08^\circ$ » 2 Tagen,
 $\alpha = 0^\circ$ nach 3 Tagen.

1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, $\alpha = -0.70^\circ$, $[\alpha] = -70^\circ$,
 $[\text{M}] = -207.55^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.70^\circ$ sofort nach Auflösung, $\alpha = -0.65^\circ$ nach $\frac{1}{2}$ Stunde,
 $\alpha = -0.30^\circ$ nach 3 Stunden, $\alpha = -0.25^\circ$ » 14 Stunden.

Bestimmung des Drehungswertes in Wasser.

1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temperatur 20°, $\alpha = -1.15^\circ$,
 $[\alpha] = -115^\circ$, $[\text{M}] = -340.97^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -1.15^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -1.10^\circ$ nach 2 Minuten.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 21°, $\alpha = -0.70^\circ$,
 $[\alpha] = -140^\circ$, $\text{M} = -415.10^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.70^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -0.65^\circ$ nach 2 Minuten,
 $\alpha = -0.50^\circ$ » 10 Minuten, Nach 14 Stunden inaktiv.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°, $\alpha = -0.70^\circ$, $[\alpha] = -140^\circ$, $[M] = -415.10^\circ$.

$$\alpha_G = -0.65^\circ, [\alpha]_G = -130^\circ.$$

Analyse des *d*-Chlorids. 0.1009 g Sbst.: 0.0260 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2 \text{Cren}_2] \text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cr 17.53. Gef. Cr 17.63.

Bestimmung des Drehungswertes des *d*-Chlorids (in Wasser).

0.5-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm, Temperatur 19°, $\alpha = +0.70^\circ$, $[\alpha] = +140^\circ$, $[M] = +415.10^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = +0.70^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = +0.68^\circ$ nach 2 Minuten,

$\alpha_D = +0.60^\circ$ nach 3 Minuten.

Bromide, $[\text{Cl}_2 \text{Cren}_2] \text{Br}$.

Zur Darstellung der Bromide geht man von den Chloriden aus. 1 g Chlorid wird in 6 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und tropfenweise mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das Bromid beginnt sich sofort in kleinen, rotvioletten Nadeln abzuscheiden. Man filtriert es ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. In Wasser ist es leicht löslich. Zur Reinigung löst man das Salz in ganz wenig Wasser auf und versetzt die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure, worauf es in schönen, glänzenden, kleinen, rotvioletten Nadeln ausfällt.

Analyse des *l*-Bromids. 0.0933 g Sbst.: 0.0216 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2 \text{Cren}_2] \text{Br}$. Ber. Cr 16.09. Gef. Cr 15.85.

Bestimmung des Drehungswertes des *l*-Bromids.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 21°, $\alpha = -0.65^\circ$, $[\alpha] = -130^\circ$, $[M] = -419.90^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.65^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -0.60^\circ$ nach 2 Minuten,

$\alpha = -0.25^\circ$ » 1 Stunde, $\alpha = 0^\circ$ » 14 Stunden.

Analyse des *d*-Bromids. 0.1134 g Sbst.: 0.0264 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2 \text{Cren}_2] \text{Br}$. Ber. Cr 16.04. Gef. Cr 15.91.

Bestimmung des Drehungswertes.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20°, $\alpha = +0.62^\circ$, $[\alpha] = +124^\circ$, $[M] = +400.52^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = +0.62^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = +0.25^\circ$ nach 10 Minuten,

$\alpha = +0.40^\circ$ » 10 Minuten, $\alpha_G = +0.25^\circ$ » 10 »

Nitrate, $[\text{Cr}^{\text{en}_2}_{\text{Cl}_2}] \text{NO}_3$.

a) *l*-Nitrat. 1 g *l*-Chlorid wird in 3 ccm konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung unter Verreiben mit dem Platin-

spatel und guter Kühlung tropfenweise mit wenig Alkohol versetzt. Das Nitrat scheidet sich als violettes, krystallinisches Pulver ab, welches scharf abgesaugt und gut mit Alkohol und Äther gewaschen wird. In Wasser ist das Nitrat leicht löslich.

Analyse des *l*-Nitrats. 0.1012 g Sbst.: 0.0252 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{NO}_3$. Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 17.00.

Bestimmung des Drehungswertes des *l*-Nitrats.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 22° , $\alpha = -0.60^\circ$,
 $[\alpha] = -120^\circ$, $[\text{M}] = -366^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = -0.60^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = -0.55^\circ$ nach 2 Minuten,
 $\alpha = 0^\circ$ nach 3 Stunden.

d-Nitrat. Das *d*-Nitrat wurde in gleicher Weise wie das Nitrat der *l*-Reihe aus dem *d*-Chlorid dargestellt.

Analyse des *d*-Nitrats. 0.1246 g Sbst.: 0.0308 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{NO}_3$. Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 16.91.

Bestimmung des Drehungswertes des *d*-Nitrats.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20° , $\alpha = +0.61^\circ$,
 $[\alpha] = +122^\circ$, $[\alpha]_{\text{M}} = +372^\circ$. Das *d*-Nitrat ist ferner, wenn auch nicht ganz rein, aus dem Chloroplatat, dessen Gewinnung bei der Darstellung des *d*-Bromcamphersulfonats beschrieben wurde, erhalten worden. 3g $[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]_2\text{PtCl}_4$ wurden mit ganz wenig Wasser angeteigt, mit einer konzentrierten Lösung der berechneten Menge (2 Mol.) Silbernitrat versetzt und das Gemenge gut verrieben. Die entstandene, vom abgeschiedenen Ag_2PtCl_4 scharf abgesaugte, violette Lösung des Nitrats wurde dann mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt und hierauf mit 20 ccm Alkohol vermisch. Beim Kratzen der Gefäßwände mit dem Spatel schied sich das Nitrat als violettes, krystallinisches Pulver ab. Ausbeute 0.2 g.

Analyse dieses *d*-Nitrats. 0.0962 g Sbst.: 0.0238 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cl}_2\text{Cren}_2]\text{NO}_3$. Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 16.91.

Bestimmung des Drehungswertes dieses Salzes.

0.5-prozentige Lösung, 10 cm Schichtlänge, Temperatur 20° , $\alpha = +0.54^\circ$,
 $[\alpha] = +108^\circ$, $[\text{M}] = +329.40^\circ$.

Änderung des Drehvermögens mit der Zeit.

$\alpha = +0.54^\circ$ nach 1 Minute, $\alpha = +0.50^\circ$ nach 2 Minuten,
 $\alpha = 0^\circ$ nach 3 Stunden.

Das geringere Drehungsvermögen dieses Salzes im Vergleich zu demjenigen des aus Chlorid dargestellten Nitrats zeigt, daß ihm geringe Mengen von racemischem Nitrat beigemischt waren.

Frl. Hedw. Kuh, die mich bei vorliegender Untersuchung eifrig unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Okt. 1911.

416. Wilhelm Traube: Über die Autoxydation aliphatischer Amino- und Hydroxyl-Verbindungen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Nachdem Schönbein vor längerer Zeit beobachtet hatte, daß beim Behandeln metallischen Kupfers mit Ammoniakflüssigkeit und Sauerstoff neben der Lösung des Kupfers eine Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure erfolgt, stellte später O. Loew fest, daß auch eine fertige Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak gasförmigen Sauerstoff absorbiert unter Bildung von Ammoniumnitrit.

Diese Feststellung Loews habe ich kürzlich¹⁾ dadurch erweitert, daß ich zeigte, daß, wie die Lösung des Kupfers in Ammoniak, auch die Lösungen des Metalles in den wäßrigen Auflösungen der aliphatischen Amine und Aminosäuren Luftsauerstoff absorbieren. Gleiches Verhalten zeigten ferner die Fehlingsche Lösung, die Auflösung des Kupfers in alkalischer Glycerinlösung und ähnliche Kupferlösungen. Der aufgenommene Sauerstoff wird in allen Fällen zur weitgehenden Oxydation der organischen Verbindungen verbraucht.

Da nach den neueren Untersuchungen alle die genannten Lösungen das Kupfer unzweifelhaft als Komplexverbindung, also verbunden mit Ammoniak bzw. den Amino- oder Hydroxyl-Körpern, enthalten, so ergab sich als Schlußfolgerung, daß das Kupferoxyd-Ammoniak und ebenso die komplexen Kupfersalze der aliphatischen Amino- und Hydroxyl-Verbindungen autoxydabel sind, resp. daß die letzteren Verbindungen, die für sich der Autoxydation nicht fähig sind, ebenso wie das Ammoniak die Fähigkeit dazu erlangen, sobald sie sich mit Kupfer zu Komplexverbindungen vereinigen. Für das Zustandekommen der Autoxydation ist, wie sich weiterhin ergab, eine gewisse Hydroxylionen-Konzentration erforderlich.

Zur Ergänzung der früheren Resultate seien hier die folgenden, nach der quantitativen Seite besser durchgearbeiteten Versuche mitgeteilt, bei denen die Versuchsanordnung gegenüber der damaligen etwas abgeändert ist, und welche die Oxydation des Glycerins, der Glycerinsäure, Glucönsäure, Glykolsäure, Milchsäure und des Glykokolls betreffen.

Der zur Ausführung der Versuche dienende Apparat war der früher beschriebene; an Stelle des damals verwendeten Kalihydrates

¹⁾ B. 43, 763 [1910].

wurde jetzt jedoch Bariumhydrat gewählt, weil dies die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sehr erleichterte. Die Oxydation verlief bei Anwesenheit des Baryts insofern anders, als jetzt fast immer die Entstehung bedeutender Mengen Kohlensäure festgestellt werden konnte, was früher nicht der Fall gewesen war; daneben traten wie vordem Ameisensäure und in vielen Fällen Oxalsäure auf. Für die Autoxydation der meisten Verbindungen ergaben sich aus der quantitativen Bestimmung der Oxydationsprodukte einfache Formeln für den Reaktionsverlauf.

1. 10 g Glycerin wurden mit 300 ccm heißem, 26 % Baryt enthaltendem, völlig klarem Barytwasser versetzt, die Lösung mit Kupferhydrat gesättigt und die Mischung $5\frac{1}{2}$ Stdn. bei einer Temperatur von 70° in einer von Kohlensäure völlig freien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Hierbei wurden etwa 8.1 g Sauerstoff absorbiert.

In der Flüssigkeit war im Verlaufe des Versuches ein starker, Kupfer und Barium enthaltender Niederschlag entstanden, während die Flüssigkeit sich nahezu entfärbt hatte. Das Gewicht des Niederschlages betrug nach dem Trocknen rund 29 g. Seine Analysen ergaben:

0.9542 g Sbst.: 0.0318 g CO_2 = 14.78 % BaCO_3 . — 1.4847 g Sbst.: 0.0497 g CO_2 = 14.92 % BaCO_3 . — 0.4358 g Sbst.: 0.0766 g CaO = 70.66 % BaC_2O_4 . — 0.5149 g Sbst.: 0.0918 g CaO = 71.67 % BaC_2O_4 . — 0.4474 g Sbst.: 0.0460 g CuO = 10.52 % CuO .

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde in üblicher Weise im Bauenschen Apparat vorgenommen.

Für die Oxalsäure bzw. Bariumoxalat-Bestimmungen wurde eine abgewogene Menge des Niederschlages mit einem geringen Überschuß stark verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates das in Lösung gegangene Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Essigsäure und Natriumacetat versetzt und mit Calciumchlorid-Lösung die Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag wurde als Calciumoxyd zur Wägung gebracht und aus seinem Gewichte die in der Analysensubstanz enthaltene Menge Bariumoxalat berechnet.

Das Filtrat des oben erwähnten, beim Oxydationsversuch entstandenen, kupfer- und bariumhaltigen Niederschlages wurde mit Kohlensäure in der Wärme behandelt, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, und das Filtrat vom Bariumcarbonat eingedampft, wobei 8.1 g Bariumformiat erhalten wurden.

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, daß von den 10 g Glycerin, die für den Versuch angewendet wurden, 8.4 g oxydiert worden sind, und zwar etwa 2 g unter Bildung von Oxalsäure und Kohlen-

säure nach Gleichung I, der Rest nach Gleichung II unter Entstehung von Oxalsäure und Ameisensäure.



Diesem Reaktionsverlauf entspricht recht gut auch der Verbrauch an Sauerstoff.

2. 10 g Glycerin wurden mit 300 ccm heißem Wasser vermischt, in welchem 48 g Baryt (wasserfrei) gelöst waren, die klare Lösung mit Kupferhydrat gesättigt und die Mischung sodann bei etwa 67° in einer von Kohlensäure freien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 7 Stunden wurden dabei etwa 8.9 g des Gases aufgenommen. Das Gewicht des entstandenen Niederschlages betrug nach dem Trocknen 30 g. Aus dem Filtrat wurden nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure und Eindampfen der vom Bariumcarbonat getrennten Flüssigkeit 9.9 g Bariumformiat erhalten.

Die Analyse des ersten, Barium und Kupfer enthaltenden Niederschlages ergab:

1.2208 g Sbst.: 0.0344 g CO_2 = 12.63 % BaCO_3 . — 0.5720 g Sbst.: 0.1104 g CaO = 76.71 % BaC_2O_4 . — 0.7371 g Sbst.: 0.0648 g CuO = 8.80 % CuO .

Hieraus berechnet sich, daß, was auch in leidlicher Übereinstimmung mit der absorbierten Sauerstoffmenge steht, etwa 9.5 g Glycerin oxydiert worden sind, davon 8.8 g nach der obigen Gleichung II, der Rest nach Gleichung I.

3. 10 g Glycerinsäure wurden mit 190 ccm heißem, klarem Barytwasser (enthaltend 27 g wasserfreien Baryt) versetzt, die Mischung mit 4 g Kupferhydrat versetzt, das sich nicht völlig löste, und das Ganze mit Sauerstoff 6—7 Stunden bei 67° geschüttelt. Hierbei gelangten 3.1 g Sauerstoff zur Absorption, und es entstand ein grauer Niederschlag im Gewicht von 31 g. Aus dem Filtrat vom letzteren konnte Ameisensäure nicht isoliert werden. Die Analyse des Niederschlages ergab:

1.5374 g Sbst.: 0.0792 g CO_2 = 23.00 % BaCO_3 . — 0.5982 g Sbst.: 0.0510 g CaO = 34.28 % BaC_2O_4 . — 0.8064 g Sbst.: 0.0684 g CaO = 34.09 % CaC_2O_4 .

Außerdem enthielt der Niederschlag 10.1 % Kupferoxyd und wahrscheinlich auch auskrystallisiertes Bariumhydroxyd resp. andere, nicht bestimmbare Bariumverbindungen. Aus den Zahlen ergibt sich jedenfalls, daß 4—5 g Glycerinsäure nach der Gleichung $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4 + \text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ oxydiert worden sind.

4. 15 g gluconsaures Barium wurden mit 220 ccm klarem, 26.6 g wasserfreien Baryt enthaltendem Barytwasser vermischt, zur

Flüssigkeit 2 g Kupferhydrat zugefügt und die blaue Flüssigkeit bei etwa 65° während 7 Stunden in einer kohlenstofffreien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt, wobei ca. 3.5 g Sauerstoff aufgenommen wurden und etwa 23 g eines blaugrün gefärbten Niederschlages entstanden.

1.2319 g Sbst.: 0.0658 g CO_2 , entsprechend 23.7% BaCO_3 . — 0.6768 g Sbst.: 0.0516 g CaO , entsprechend 30.65% BaC_2O_4 .

In dem außerdem noch 6.6% Kupferoxyd enthaltenden Niederschlag konnten bestimmte andere Bariumsalze nicht nachgewiesen werden, ebensowenig in der Mutterlauge.

5. 6 g Glykolsäure wurden mit 190 ccm 26-prozentigem, heißem, klarem Barytwasser gemischt und zur Mischung 4 g Kupferhydrat zugefügt, die sich teilweise in der Flüssigkeit lösten. Beim darauffolgenden Schütteln der Mischung im Sauerstoffstrom wurden im Verlauf von etwa 6½ Stunden ungefähr 1.8 g Sauerstoff absorbiert, und es entstand ein grauer, alles Kupfer enthaltender Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen 16 g betrug. Derselbe war frei von Kohlensäure.

1.0284 g Sbst.: 0.1852 g CaO , entsprechend 73.37% BaC_2O_4 .

Außerdem enthielt der Niederschlag 20.35% Kupferoxyd. Als Oxydationsprodukte waren außer Oxalsäure nur Spuren von Ameisensäure nachzuweisen. Von den angewendeten 6 g Glykolsäure sind demnach 3.9 g entsprechend der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ vom Luftsauerstoff oxydiert worden.

6. Eine mit Kupferhydrat gesättigte Lösung von 10 g Milchsäure in 190 ccm klarem, 22.1% Baryt enthaltendem Barytwasser absorbierte im Verlauf von 7 Stunden bei einer Temperatur von 63° etwa 0.7 g Sauerstoff.

Der dabei entstandene Niederschlag, dessen Gewicht nach dem Trocknen etwa 16 g betrug, enthielt neben 20% Kupferoxyd 51.07% Bariumcarbonat; charakterisierte andere Oxydationsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

2.1850 g Sbst.: 0.2500 g CO_2 .

7. 7.5 g Glykokoll wurden mit 400 ccm klarem, 18.8 g Baryt enthaltendem Barytwasser und 2 g Kupferhydrat versetzt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur in kohlenstofffreiem Sauerstoff geschüttelt. Hierbei wurden etwa 1.6 g Sauerstoff absorbiert, und es entstanden 12 g eines grünlich gefärbten Niederschlages.

0.8977 g Sbst.: 0.0226 g CO_2 , entsprechend 11.20% BaCO_3 . — 1.2151 g Sbst.: 0.2124 g CaO , entsprechend 70.42% BaC_2O_4 .

Außerdem enthielt der Niederschlag 13.58% Kupferoxyd. Aus den Zahlen ergibt sich, daß etwa 3 g Glykokoll oxydiert worden sind

und zwar 2.8 g unter Bildung von Oxalsäure, der Rest unter Bildung von Kohlensäure.

8. Bei einem dem vorigen sonst völlig gleichenden Versuche wurde die Oxydation des Glykokolls bei einer Temperatur von 65° ausgeführt. Hierbei entstand ein Niederschlag im Gewicht von 21 g.

1.1525 g Sbst : 0.0260 g CO_2 , entsprechend 10.30% BaCO_3 . — 0.8020 g Sbst.: 0.1340 g CaO , entsprechend 66.94% BaC_2O_4 .

Es waren hiernach 5 g Glykokoll oxydiert worden und zwar 4.6 g unter Bildung von Oxalsäure allein, der Rest unter Kohlensäurebildung. Hiermit steht die während des Versuches absorbierte Sauerstoffmenge von 2.5 g annähernd in Übereinstimmung.

Hrn. Dr. K. Seib sage ich für die mir bei den obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe meinen besten Dank.

417. W. Traube: Über die Oxydation der Aminosäuren durch Alloxan, Isatin und Chinon.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Während Alloxan mit vielen, die primäre Aminogruppe enthaltenden Körpern, z. B. den *o*-Diaminen¹⁾, mit Hydroxylamin²⁾ usw. unter Austritt von Wasser zu Kondensationsprodukten sich verbindet, reagiert es mit aliphatischen, die primäre Aminogruppe enthaltenden α -Aminosäuren bei Gegenwart von Wasser in ganz anderer Weise.

Wie Strecker vor längerer Zeit zeigte, oxydiert es diese unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak zu den Aldehyden der nächst niederen Kohlenstoffreihe. Die Lösung färbt sich dabei rot, und es scheidet sich Murexid als Umwandlungsprodukt des Alloxans aus.

Hurtley und Wootton³⁾ haben neuerdings das Studium dieser Reaktion aufgenommen und u. a. gefunden, daß Dimethyl-allyloxan den Aminosäuren gegenüber die gleichen Reaktionen zeigt wie das Alloxan selbst.

Ehe diese Arbeit zu meiner Kenntnis gelangte, habe ich ebenfalls angefangen, mich mit der obigen Streckerschen Reaktion zu

¹⁾ Kühling, B. 24, 2364 [1891]. ²⁾ Ceresole, B. 16, 1133 [1883].

³⁾ Soc. 99, 288 [1911].

beschäftigen, einmal um festzustellen, welche dem Alloxan verwandten Verbindungen gleich diesem in wäßriger Lösung oxydierend auf α -Aminosäuren einwirken, und sodann, um den Verlauf der Aldehydbildung bei der Oxydation der Aminosäuren so gut als möglich quantitativ zu verfolgen.

Zur Erreichung des letzteren Zieles eignen sich die von Strecker geprüften, rein aliphatischen Aminosäuren weniger, da die aus ihnen entstehenden Aldehyde meist keine einfache quantitative Bestimmung gestatten.

Ich habe deshalb die Versuche mit der Phenyl-amino-essigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, ausgeführt, die, analog den rein aliphatischen Aminosäuren, mit Alloxan zunächst unter Rotfärbung der Lösung und dann unter Murexid- bzw. Uramilbildung sowie gleichzeitiger Kohlensäureentwicklung und Bildung von Benzaldehyd reagiert. Der letztere kann als Benzal-phenylhydrazin ziemlich genau quantitativ bestimmt werden¹⁾.

Von den bezüglich ihres Verhaltens zu α -Aminosäuren qualitativ und speziell zu Phenyl-amino-essigsäure quantitativ geprüften Ketoverbindungen zeigten nur Isatin, sowie Benzo- und Toluchinon ein dem Alloxan entsprechendes Verhalten, d. h. sie oxydierten wie letzteres die Aminosäuren zu Aldehyden. Bei Verwendung der Naphthochinone, des Anthrachinons, Chloranils und der Parabansäure trat Aldehydbildung nicht ein.

Bezüglich des Chinons sei darauf hingewiesen, daß es nach den Untersuchungen E. Fischers und H. Schraders²⁾ mit den Estern der α -Aminosäuren ganz anders reagiert. Durch Glykokoll-äthylester z. B. wird Chinon in alkoholischer Lösung in den Diäthylester des Diglycino-chinons übergeführt. Hierbei wird Wasserstoff abgespalten, der von einem anderen Teil des angewandten Chinons aufgenommen wird, indem Hydrochinon entsteht.

Beim weiteren Studium der Streckerschen Reaktion ergab sich, daß ebenso wie α -Aminosäuren auch fettaromatische Amine von Alloxan und Isatin, jedoch nicht von Chinonen, unter Entstehung von Aldehyden oxydiert wurden.

So wurde z. B. aus Benzylamin in beträchtlicher Ausbeute Benzaldehyd erhalten. Rein aliphatische Amine werden dagegen auch von Isatin und Alloxan nicht in gleicher Weise oxydiert. Bringt man z. B. Alloxan mit Isoamylamin zusammen, so färbt sich die Lösung, zumal beim Erwärmen, zwar rot, die Färbung verschwindet aber bald wieder, und die Bildung des durch den Geruch leicht erkennbaren Butyraldehyds tritt nicht ein.

¹⁾ Fr. 29, 228 [1890].

²⁾ B. 43, 525 [1910].

1. 1.51 g Phenyl-amino-essigsäure und 3.6 g Alloxan (entwässert) wurden zu etwa 100—200 ccm Wasser gegeben und das Gemisch während 80 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Sodann wurde die Flüssigkeit, wiederum im Stickstoffstrom, destilliert, solange noch Tröpfchen von Benzaldehyd in der übergehenden Flüssigkeit wahrzunehmen waren, und das Destillat in 200 ccm 1-prozentiger wäßriger, mit Essigsäure angesäuerter Phenylhydrazin-Lösung aufgefangen. Es schieden sich reichliche Mengen Benzaldehyd-phenylhydrazon aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung blieb die Flüssigkeit noch 24 Stunden bei etwa 0° stehen, und erst dann wurde der Niederschlag im Gooch-Tiegel abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gewogen.

Das Gewicht des Hydrazons betrug 1.435 g, d. h. 74.3% derjenigen Menge, die aus den zum Versuch angewendeten 1.51 g Phenyl-amino-essigsäure nach der Theorie entstehen konnten.

Daß es sich bei dem Niederschlag um reines Benzal-phenylhydrazin handelte, wurde durch den Schmelzpunkt und Vergleich mit einer Probe aus Benzaldehyd dargestellten Hydrazons festgestellt.

2. 1.387 g Phenyl-amino-essigsäure, 2.8 g Isatin und ca. 150 ccm Wasser wurden in der im vorstehenden Versuch beschriebenen Weise während 80 Minuten im Sieden erhalten und der im Verlaufe dieser Zeit entstandene Benzaldehyd sodann in vorgelegte essigsäure Phenylhydrazinlösung destilliert. Das Gewicht des ausgefallenen Phenylhydrazons betrug nach dem Trocknen 1.247 g, d. h. 69.30% der theoretisch möglichen Menge.

3. Bei einem dem vorigen gleichenden Versuch wurden aus 1.487 g Aminosäure und 2.992 g Isatin 1.423 g Benzal-phenylhydrazin erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 73%.

Verbessert wurden die Ausbeuten noch, wenn nach beendetem Abdestillieren des Benzaldehyds die zurückbleibende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann nochmals der Destillation unterworfen wurde, wobei dann von neuem kleine Mengen Benzaldehyd übergingen.

Aus 1.473 g Aminosäure und 2.8 g Isatin wurden so 1.5080 g Hydrazon erhalten, d. h. 79% der Theorie. Wurde die Menge des Isatins, die in den beschriebenen Versuchen etwa 2 Molekulargewichte auf 1 Molekulargewicht Aminosäure betrug, vermindert, so sank die Ausbeute an Hydrazon. Es wurden z. B. bei Anwendung von nur 1.428 g Isatin auf 1.532 g Phenyl-amino-essigsäure nicht mehr als 1.047 g Hydrazon erhalten, was einer Ausbeute von nur 52.88% entspricht. Die bei den hier beschriebenen Versuchen nach dem Abdestillieren des Benzaldehyds zurückbleibende Flüssigkeit, in der ein stark gefärbter Niederschlag entstanden war, wurde nicht weiter untersucht.

4. 1.5090 g Phenyl-amino-essigsäure wurden in wäßriger Lösung mit 2.2 g Benzochinon etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden und darauf nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure noch 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht und die Flüssigkeit sodann der Destillation unterworfen. Das Destillat, in dem kleine Tröpfchen von Benzaldehyd schwammen, wurde zunächst in wäßriger schwelliger Säure aufgefangen, um etwa mit übergehendes Chinon in das gegen Phenylhydrazin indifferente Hydrochinon überzuführen.

Die schwelligsaure Flüssigkeit wurde darauf mit einem Überschuß von Bariumcarbonat behandelt und unter Vorlegung von essigsaurem Phenylhydrazin ebenfalls destilliert. Das in der Vorlage sich abscheidende Benzal-phenylhydrazin wurde im Gooch-Tiegel abgesaugt und nach dem Trocknen gewogen. Das Gewicht betrug 1.0290 g, entsprechend 42.9% der theoretisch möglichen Menge. In einem zweiten Versuch wurden aus 1.4690 g Aminosäure und 3.3 g Chinon 0.4120 g Hydrazon erhalten, d. h. 21.60% der Theorie.

Aus den hier erhaltenen, vergleichsweise geringen Ausbeuten an Hydrazon darf wohl geschlossen werden, daß die Reaktion zwischen Chinon und der Aminosäure nicht ausschließlich in der Richtung der Oxydation zu Aldehyd verläuft.

5. Bei ca. $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 1.350 g Benzylamin mit 3.7 g Isatin, nachherigem Destillieren und Auffangen des Destillats in essigsaurem Phenylhydrazin entstanden 1.629 g Benzal-phenylhydrazin, was einer Ausbeute von 65.9%, auf Aminosäure berechnet, entspricht.

6. Bei einem dem vorigen entsprechenden Versuch, in dem an Stelle des Isatins Alloxan verwendet wurde, entstanden bei Verwendung von 1.112 g Benzylamin und 2.4 g Alloxan 0.698 g Hydrazon, d. h. 34.3% der Theorie.

Hrn. Dr. F. Hahn spreche ich meinen besten Dank aus für die mir bei den obigen Versuchen geleistete wertvolle Hilfe.

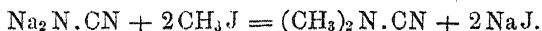
**418. Wilhelm Traube und Alfred Engelhardt:
Die Alkylierung der technischen Cyanamid-Salze.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Nachdem W. Traube und E. v. Wedelstaedt früher gezeigt hatten¹⁾, daß die Einführung von Alkylen in das Molekül der Aryl-cyanamide beim Behandeln der Natriumsalze der letzteren mit Halogenalkylen leicht erfolgt, haben wir jetzt versucht, auf dieselbe Weise die Alkylierung des Cyanamids selbst resp. der leicht zugänglichen technischen Cyanamid-Salze zu bewirken.

Wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, setzt sich nicht nur das technische, schon ziemlich reine Dinatrium-cyanamid, sondern überraschenderweise auch das rohe, noch sehr viele Verunreinigungen enthaltende Calciumsalz des Cyanamids, der sogenannte Kalkstickstoff, recht glatt mit Halogenalkylen sowie auch mit Dialkylsulfaten bei Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Gemischen beider um, entsprechend der Gleichung:



Da die disubstituierten Cyanamide ohne Schwierigkeit in sekundäre Amine überführbar sind, so ist hier ein neuer Weg zur Gewinnung der letzteren aus einem in beliebiger Menge zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial gegeben. Neben den Aminen entsteht bei der Spaltung der Dialkyl-cyanamide, die durch Säuren oder Alkalien bewerkstelligt werden kann, stets eine äquimolekulare Menge Ammoniak. Die Trennung dieses letzteren von den Aminen läßt sich in allen Fällen ohne Schwierigkeit ausführen.

Dimethyl-cyanamid.

9 g technisches Cyanamidnatrium (95% Na_2CN_2 enthaltend) werden fein gepulvert, in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert, dazu 28.4 g Methyljodid gefügt und das Gemisch am Rückflußkühler im Sieden erhalten, bis nahezu vollständige Auflösung des Cyanamid-salzes erfolgt ist. Destilliert man nun den Alkohol ab und extrahiert den Rückstand mit siedendem absolutem Äther, so wird das bei der Reaktion gebildete Dimethyl-cyanamid vom Äther aufgenommen, während das Jodnatrium ungelöst zurückbleibt.

Die abfiltrierte ätherische Lösung wird nach dem Verdampfen des Äthers bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der bei 163° über-

¹⁾ B. 33, 1383 [1900].

gehende Teil enthält die Hauptmenge des Dimethyl-cyanamids; geringe Mengen lassen sich noch aus der vorher übergegangenen Fraktion gewinnen. Das gesaunte, so erhaltene Produkt wird nochmals der Destillation unterworfen und hierdurch reines, bei 163.5° (korr.) siedendes Dimethylecyanamid erhalten. Die Ausbeute betrug 4.2 g reines Präparat, d. h. 60 % der Theorie.

Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei der Destillation der zuerst erhaltenen alkoholischen Lösung ein Teil des Dimethyl-cyanamids sich mit den Alkoholdämpfen verflüchtigt.

0.1098 g Sbst.: 0.2070 g CO_2 , 0.0849 g H_2O . — 0.1061 g Sbst.: 37.2 ccm N (18° , 744 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$ (70.06). Ber. C 51.42, H 8.64, N 40.03.

Gef. » 51.41, » 8.65, » 39.72.

Dimethylamin aus Calcium-cyanamid.

88 g fein gemahlenes, technisches Cyanamidcalcium (55 % CaCN_2 enthaltend) werden in einem gläsernen oder besser kupfernen Rundkolben in 100 ccm Wasser suspendiert und durch einen Tropftrichter allmählich unter beständigem Umschütteln 160 g Dimethylsulfat hinzugefügt. Durch den Kork des Kolbenbalses geht außer dem Tropftrichter das Kühlrohr eines Rückflußkühlers, dessen oberes Ende durch eine Rohrleitung mit einer 100 ccm 20-prozentige Salzsäure enthaltenden Stockschen Vorlage verbunden ist.

Beim Hinzutropfen des Dimethylsulfats erwärmt sich das Reaktionsgemisch bis zum Sieden, und gleichzeitig entweicht bereits eine kleinere Menge Dimethylamin, die in der Vorlage absorbiert wird. Ist alles Dimethylsulfat zugegeben, so erhält man das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde im Sieden und läßt dann erkalten. Alsdann kehrt man den Kühler um, fügt 100 g festes Natriumhydroxyd zum Kolbeninhalt hinzu und schickt auf 110° erhitzten Wasserdampf durch den Kolben so lange, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagiert. Dieses ist meist nach 5—6 Stunden der Fall, und die Vorlage enthält dann nahezu sämtliches, bei der Reaktion entstandenes Dimethylamin und Ammoniak als Chlorhydrat. Der Inhalt der Vorlage, der noch sauer reagieren soll, wird bei vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der absolut trockne Rückstand im Soxhlet-Apparat mit getrocknetem, alkoholfreiem Chloroform extrahiert. Hierdurch geht alles Dimethylaminchlorhydrat in Lösung, während das Ammoniumchlorid zurückbleibt. Aus der Chloroformlösung krystallisiert das Dimethylamin-

chlorhydrat beim Erkalten in feinen Nadeln aus, die bei 170° (unkorr.) schmelzen.

Die Ausbeute an krystallisiertem Präparat betrug bei drei in obigem Maße durchgeführten Versuchen 35 g, 35.3 g, 40.1 g, also 70—80 % der Theorie.

Diäthyl-cyanamid.

9 g pulverisiertes technisches Cyanamidnatrium (95-prozentig) werden in 100 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 31.2 g Jodäthyl hinzugefügt. Das Gemisch wird alsdann bis zur nahezu vollständigen Auflösung des Cyanamidsalzes am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Darauf wird der Alkohol bei vermindertem Druck abdestilliert und aus dem Rückstand mit Äther das entstandene Diäthyl-cyanamid extrahiert. Dasselbe geht nach dem Verdampfen des Äthers unter 16 mm Druck bei 78° über. Seine Menge betrug 5 g oder 50 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Diisoamyl-cyanamid.

9 g pulverisiertes technisches Cyanamidnatrium (95-prozentig) werden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und 30.2 g Isoamylbromid hinzugefügt. Das Ganze wird ca. 12 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und das Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgezogen. Hierbei wird das Diisoamyl-cyanamid von dem Äther gelöst, während das Bromnatrium in der wäßrigen Lösung bleibt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, 12 Stunden über Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Abdampfen des Äthers bleibende Rückstand bei vermindertem Druck destilliert. Das bei 14 mm Druck und 134° übergehende Produkt ist Diisoamyl-cyanamid. Durch nochmalige Destillation wird es analysenrein erhalten. Die Ausbeute betrug 8.8 g reines Produkt, entsprechend 50 % der Theorie.

0.1464 g Sbst.: 19.2 ccm N (18° , 764 mm).

$C_{11}H_{23}N_2$ (182.19). Ber. N 15.37. Gef. N 15.26.

Durch sechsständiges Erhitzen mit der fünffachen Menge 25-prozentiger Salzsäure unter Druck auf 140 — 150° wird Diisoamyl-cyanamid unter Bildung des in Salzsäure schwer löslichen Diisoamylamin-Chlorhydrats gespalten.

Dibenzyl-cyanamid.

14.6 g fein gemahlene technisches Cyanamidcalcium (55 % $CaCN_2$ enthaltend) werden in 100 ccm 50-prozentigem Alkohol suspendiert, 25.3 g Benzylchlorid hinzugefügt und das Gemisch 12—24 Stunden am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Als dann destilliert man das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, wobei Alkohol, unverändertes Benzylchlorid und ein öliges, nicht weiter untersuchtes Nebenprodukt übergehen. Im Kolben bleiben das bei der Reaktion entstandene Dibenzyl-cyanamid und die Verunreinigungen des Kalkstickstoffs, in Wasser suspendiert, zurück. Nach dem

Erkalten des Kolbeninhalts wird dieser filtriert und der Filterrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Man erhält so eine alkoholische Lösung des Dibenzylcyanamids, welches durch Verdampfen des Alkohols als glasige Masse erhalten wird. Durch Umlösen aus viel Petroläther gewinnt man es in großen, wasserhellen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 53.5° (korr.). Die Ausbeute betrug 9.8 g krystallisiertes Produkt oder 45 % der Theorie.

0.2451 g Sbst.: 0.7278 g CO_2 , 0.1394 g H_2O . — 0.2454 g Sbst.: 27.0 ccm N (20° , 739 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (222.13). Ber. C 81.04, H 6.35, N 12.61.

Gef. » 80.98, » 6.36, » 12.63.

Cyanamidnatrium und Benzylchlorid ergeben in absolut-alkoholischer Lösung beim Erhitzen ebenfalls Dibenzylcyanamid. Ist der Alkohol mit viel Wasser verdünnt, so geht das gebildete Dibenzylcyanamid sofort durch Wasseraufnahme in den unsymmetrischen Dibenzylharnstoff über.

Dibenzylamin-Chlorhydrat aus Cyanamidcalcium und Benzylchlorid.

14.6 g fein gemahlenes technisches Cyanamidcalcium (50 % CaCN_2 enthaltend) werden in 100 ccm 70-prozentigem Alkohol suspendiert, 25.3 g Benzylchlorid hinzugefügt und die Mischung ca. 12 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Alsdann wird vom Ungelösten abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, das alkoholische Filtrat mit Salzsäuregas gesättigt und die so erhaltene Lösung im Autoklaven 4–5 Stunden auf 140° erhitzt, wobei sich Dibenzylamin-Chlorhydrat in großen Blättchen ausscheidet. Die Ausbeute betrug 13 g Dibenzylamin Chlorhydrat (55 % der Theorie).

419. Einar Biilmann: Über Isomerie und Polymorphie. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit hat Hantzsch¹⁾ die Existenz einer ganz neuen Art von Isomerie, »Homochromisomerie«, behauptet. Homochromisomer sind nach Hantzsch u. a. die beiden Gattungen des Methylphenyl-pikramids, welche bei 108° resp. 128° schmelzen. Charakteristisch für Homochromisomere soll es sein, daß sie in festem Zustande verschieden hinsichtlich Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. sind, während ihre Lösungen optisch identisch sind.

Ich habe dann die Existenz der behaupteten Isomerie bestritten und das Phänomen als Polymorphie erklärt²⁾. Dadurch veranlaßt, versucht nun Hantzsch³⁾, doch die Homochromisomerie aufrecht zu erhalten, und zwar indem er gegen meine Kritik einwendet:

¹⁾ B. 43, 1651 [1910].

²⁾ B. 44, 827 [1911].

³⁾ B. 44, 2001 [1911].

1. daß ich nicht eine nach Hantzsch existierende Erhaltung der Individualität der homochromisomeren Gattungen in Lösung berücksichtigt habe,

2. daß meine Kritik nur auf ein einzelnes seiner Paradigmen zielt, und

3. indem er nun durch einige Löslichkeitsbestimmungen die Unhaltbarkeit der Polymorphie-Annahme zu zeigen glaubt.

Zur Entkräftung dieser Einwände sei Folgendes bemerkt:

1. Die behauptete Erhaltung der Individualität der gelösten Gattungen wurde von Hantzsch nur dadurch nachgewiesen, daß es mit gewissen Lösungsmitteln möglich ist, die Gattungen unverändert umzukristallisieren. Dieses Verhalten wird ja aber ganz einfach durch die nun auch von Hantzsch beobachtete Infektion erklärt. Wenn nach Hantzsch das Arbeiten in besonderen Räumen und von besonderen Personen sich jetzt als notwendig ergeben hat, damit bei den Kristallisationen Infektionen vermieden werden, so versteht man, daß ein Auskristallisieren der gelösten Gattung recht allgemein wieder eintreten kann, wenn man nicht entweder ganz besonders wirksame Lösungsmittel verwendet oder auf andere Weise die größte Sorgfalt auf die Vernichtung aller Keime richtet. Zu den Lösungsmitteln, in welchen das Methyl-phenyl-pikramid besonders leicht löslich ist, gehören Aceton und Benzol, und selbst kalt bereitete Lösungen des 128°-Amids in diesen Solvenzien scheiden bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ausnahme das 108°-Amid aus. Bei weniger wirksamen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol, muß man durch längeres Stehenlassen oder durch Erhitzen die Auflösung aller Keime sichern. Wenn aber Hr. Hantzsch hieraus schließt, daß die Umwandlung ein Zeitphänomen ist, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur steigt, und daß die Umwandlung sich dadurch als eine rein chemische Reaktion, also eine Isomerisation, nicht eine Polymorphie erweist, dann dürfte diese Beweisführung schon deshalb unhaltbar sein, weil alle Lösungsprozesse Zeitphänomene sind, deren Geschwindigkeiten von der Temperatur beeinflußt werden.

Eine ähnliche Erhaltung der Individualität glaubt Hr. Hantzsch auch beim Schmelzen zu finden, indem er hervorhebt, daß das »gerade nur geschmolzene und dann erstarrte 108°-Amid beim Wiedererhitzen nie schon bei 128°, sondern unscharf zwischen 108° und 128° schmilzt; es muß erst einige Minuten im geschmolzenen Zustand erhalten werden, bis der höchste Schmelzpunkt und damit die totale Umwandlung in 128°-Amid erreicht ist. Somit sind sogar die ursprünglichen Schmelzflüsse der beiden nach Biilmann angeblich Polymorphen nicht iden-

¹⁾ l. c., S. 2004.

tisch, sondern enthalten sogar anfangs im flüssigen Zustande die beiden Formen neben einander; sie werden erst nach einiger Zeit identisch und bestehen dann beide aus dem 128°-Amid¹⁾.

Die Unrichtigkeit dieser Betrachtung tritt recht deutlich hervor, wenn man daran erinnert, daß nach meinen, auch von Hrn. Hantzsch nicht bestrittenen Beobachtungen, das über seinen Schmelzpunkt erhitzte 128°-Amid bei spontaner Krystallisation bei niedriger Temperatur als 108°-Amid auskrystallisiert. Das, worauf es begreiflicherweise auch hier vor allem ankommt, ist die vollständige Beseitigung aller Keime der Gattung, welche nicht erwünscht ist. Wird dafür gesorgt, dann krystallisiert bei niedriger Temperatur spontan das 108°-Amid. Erhitzt man aber das 108°-Amid einige Zeit auf eine zwischen 108° und 128° liegende Temperatur, dann fängt die Schmelze an, in der bei dieser Temperatur einzig möglichen Form zu erstarren, und man erhält ausschließlich das 128°-Amid. Begnügt man sich aber mit einem ganz kurzen Erhitzen auf 108°, so daß nicht alle Keime vernichtet werden, dann erhält man entweder ausschließlich 108°-Amid oder ein Gemisch der beiden Gattungen, und dies stimmt vollständig mit der Annahme einer Polymorphie.

Das gleichzeitige Auftreten und die gleichzeitige Krystallisation beider Gattungen sowohl aus Schmelzen wie aus Lösungen widerspricht ja nämlich gar nicht der Annahme einer Polymorphie. Nur kann hier wie bei reziprok isomerisierbaren Körperpaaren nur die stabile Gattung unbegrenzt lange bestehen.

Ich meine also, daß die von Hrn. Hantzsch behauptete Erhaltung der Individualität nur eine Erhaltung von Impfkeimen ist, eine Anschauung, welcher vermutlich auch Hr. Hantzsch selber beitreten muß, da er ja nun die Wirkungen der Infektionen und somit auch die Notwendigkeit einer gründlichen Beseitigung aller Keime kennen gelernt hat.

2. Ein anderer Einwand seitens Hrn. Hantzsch ist, daß ich mich ausschließlich mit dem Methyl-phenyl-pikramid beschäftige. Dazu sei erstens bemerkt, daß ich glaube, den Gegenstand meiner Kritik ganz besonders loyal gewählt zu haben, da nach Hantzsch die Homochromisomerie eben bei diesem Körper am deutlichsten realisiert sein soll. Übrigens sind einige der von Hantzsch erwähnten Fälle, wie z. B. die Chlor-toluchinon-oxime, derart, daß ihre »Verschiedenheit nach allgemein geteilter Auffassung auf Stereoisomerie beruht«¹⁾, aber dann scheint doch die Einführung einer neuen Isomerie ganz unnötig. Denn das Verhalten, daß ihre Lösungen identisch sind — aus schon erwähnten Gründen sehe ich von Rezidiven ab — teilen

¹⁾ Hantzsch, l. c., S. 2002.

sie ja mit anderen reziprok isomerisierbaren Körperpaaren. Übrigens habe ich später versucht, meine Untersuchungen auf das von Hantzsch besprochene *o*-Tolyl-2,4-dinitranilin zu erweitern, aber eine Nachbearbeitung gelang nicht. Die Ursachen der Mißerfolge seien dahingestellt.

3. Endlich meint Hr. Hantzsch, daß »ein direkter positiver physiko-chemischer Beweis gegen die Polymorphie«¹⁾ auf Grund einiger Löslichkeitsversuche von ihm geliefert wird. Veranlaßt durch einen Hinweis von Hrn. Prof. Schaum bestimmt er die Löslichkeiten des 108°-Amids und des 128°-Amids in Alkohol bei 18° und findet dabei, daß das 128°-Amid das leichter lösliche ist, und er schließt dann daraus, daß die beiden Körper nicht polymorphe Gattungen sind, indem er schreibt (l. c., S. 2006):

»Daß aber danach eine Form vom höheren Schmelzpunkt zugleich die größere Löslichkeit besitzt, ist nach den hier nicht zu begründenden, allgemein anerkannten Theorien mit der Annahme von Polymorphie völlig unvereinbar«.

Ein Gesetz, wie das hier postulierte, existiert überhaupt nicht. Dagegen ist es ein Naturgesetz, daß von zwei Modifikationen eines Körpers bei einer gegebenen Temperatur die bei dieser Temperatur labile die leichter lösliche ist. Existiert eine bestimmte Umwandlungstemperatur, dann ist unter dieser Temperatur die eine Modifikation die labile und die leichter lösliche, und oberhalb der Umwandlungstemperatur ist die andere Modifikation die labile und leichter lösliche. Demgemäß kann die Umwandlungstemperatur durch Bestimmung der Löslichkeitskurven und ihren Schnittpunkt ermittelt werden. Diese elementaren Naturgesetze sollen nicht weiter erörtert werden; ein Hinweis auf Bakhuis-Roozeboom, *Heterogene Gleichgewichte*, Bd. II, S. 432 ff., wird hier genügen²⁾.

Nun weiß man, daß das 108°-Amid bei 100° in 128°-Amid verwandelt wird, und weiter nach Hantzsch (l. c., S. 2007—2008), daß bei der Versuchstemperatur der Löslichkeitsmessungen das 128°-Amid in 108°-Amid verwandelt wird, wenn Keime dieser Gattung anwesend sind. Somit liegt der Umwandlungspunkt zwischen 18° und 100°, und bei 18° ist das 128°-Amid das labile und deshalb auch das leichter

¹⁾ l. c., S. 2006.

²⁾ Als ein bekannter Fall dieser Art sei auch das Verhalten der kristallinen Modifikationen des Schwefels erwähnt (Brönsted, *Ph. Ch.* 55, 371 [1906]). Auch auf die Abhandlung von R. Wegscheider: *Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie* (Sitzungsber. d. Wiener Akad. 109, 921 [1901]) sei aufmerksam gemacht.

lösliche. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist dagegen das 108°-Amid labil und leichter löslich.

Die Löslichkeitsbestimmungen sagen somit überhaupt nichts in der von Hrn. Hantzsch behaupteten Richtung, sie beweisen weder Isomerie noch Polymorphie.

Aus dem Angeführten geht hervor, daß ich an den von mir geäußerten Anschauungen über die völlige Unhaltbarkeit der Homochromisomerie nichts zu ändern habe, indem man nach wie vor die Gründe vermißt, welche zur Annahme einer neuen Isomerie zwingen können. Hinzugefügt sei nur noch, daß wenn Hr. Hantzsch glaubt, daß die Tatsache mir unbekannt sein sollte, daß auch die Umwandlung reziprok isomerisierbarer Körper in einander durch Impfen ihrer Lösungen oder Schmelzen bewirkt werden kann, er ganz übersehen haben muß, daß ich in meiner Abhandlung darüber schreibe: »Man kann tautomere Körper ebenso wie polymorphe Körper durch Schmelzen und Impfen in einander verwandeln« (l. c., S. 829). Weder ich noch andere benutzen — wie Hr. Hantzsch glaubt — Impfungen als Beweise für Polymorphie oder gegen Isomerie. Ein Kriterium für Polymorphie hat man in der Impfung nicht; vielleicht wird sie aber als eine *conditio sine qua non* benutzt werden können.

Endlich sucht Hr. Hantzsch auch die Zimtsäure-Frage in den Kreis seiner Spekulationen hinein zu ziehen. Ich betrachte die Frage als erledigt durch Liebermanns und meine Untersuchungen. Hier sei deshalb nur bemerkt, daß die Spekulationen, nach welchen die 42°-Säure als das »sauerste Isomere erscheint«, schon durch die von Bjerrum¹⁾ ausgeführten Messungen der Leitfähigkeiten als unrichtig bewiesen sind, indem alle drei Gattungen bei diesen Messungen als gleich starke Säuren sich erwiesen haben. Das Experiment läßt somit der Spekulation hier keinen Raum.

Vor kurzem erschien in diesen Berichten (S. 2739) eine Abhandlung von Hrn. Stobbe, welche mich zu einer Nachschrift veranlaßt. Hr. Stobbe hat durch sorgfältige optische Messungen teils früher²⁾ und teils jetzt die Identität der drei Gattungen der Allozimtsäure auf ähnliche Weise bewiesen, wie dieses von Hrn. Bjerrum durch Leitfähigkeitsmessungen gemacht wurde. Außerdem hat Hr. Stobbe nun eine eigentümliche Stabilität der 68°-Säure bei ganz niedrigen Temperaturen gefunden, welche sehr interessant ist, aber als Beweis für oder gegen Polymorphie nicht benutzt werden kann und auch von Hrn. Stobbe nicht benutzt wird. Bei diesen Versuchen hat aber Hr. Stobbe eine ähnliche anscheinende Trägheit der 68°-Säure gegen-

¹⁾ B. 43, 571 [1910].

²⁾ B. 43, 504 [1910].

über Umwandlungen beobachtet, wie sie auch von Liebermann und von mir mehrmals gefunden wurde, und er scheint der Ansicht zu sein, daß diese Trägheit doch eine Isomerie wahrscheinlich macht. Dazu sei erstens bemerkt, daß nicht alle Angaben, welche in Liebermanns oder meinen Mitteilungen gefunden werden können, ohne weiteres brauchbar sind, da wir ja erst nach und nach durch die Diskussion die bei Arbeiten dieser Art notwendigen Vorsichtsmaßregeln kennen lernten. Weiter dürfen Versuche mit größeren Substanzmengen — wie schon öfter hervorgehoben wurde — nicht mit solchen mit kleineren Mengen verglichen werden, weil mit der Substanzmenge auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung mehrerer Gattungen gesteigert wird¹⁾. Da ganz kleine Mengen 68°-Säure keine Trägheit aufweisen, während größere diese weder durch Temperatursteigerung noch durch Andauern des Erhitzens einbüßen, so scheint es bei der vorhandenen geringen Kenntnis der Gesetze der spontanen Krystallisationen nicht angängig, diese unregelmäßigen Erscheinungen den Ergebnissen der genauen Messungen gegenüberzustellen. Endlich darf auch nicht vergessen werden, daß bei den meisten der mit größerer Sorgfalt gemachten Krystallisationsversuche die 68°-Säure beim Abkühlen ein Temperaturintervall (etwa 68—60°) passiert, welches die 58°-Säure, die bei den Versuchen nur auf etwa 60° erhitzt wurde, nicht passiert. Es kann gar nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß während dieser Passage die Keime entstehen, welche die Rezidive verursachen. Ist dies richtig, dann wird die 58°-Säure beim Erhitzen auf etwa 70° sich ähnlich wie die 68°-Säure verhalten. Der Vollständigkeit wegen sei endlich noch in diesem Zusammenhang an die Versuche von Smits, sowie von Smits und Leeuw²⁾ erinnert; sie zeigen ja zwar, daß die Erstarrungsphänomene gewisser Schmelzen von der »Vorgeschichte« abhängig sein können, erfordern aber ganz andere Verfahren, als sie bisher bei dem hier besprochenen Körper angewandt worden sind.

Übrigens ist Polymorphie unzweifelhaft eine äußerst verbreitete Eigenschaft; so sei hier bemerkt, daß die Methyl-cumarinsäure außer in der gewöhnlichen, bei 91—92° schmelzenden Form noch in einer neuen, bei etwa 86° schmelzenden erhalten wurde, und daß auch das cumarsaure Äthyl dimorph zu sein scheint. Ich werde hierüber bald in anderem Zusammenhange Näheres mitteilen.

¹⁾ Vergl. B. 42, 1444 [1909].

²⁾ Ph. Ch. 77, 367 [1911].

420. Otto Diels und Richard Gollmann: Über Acylierung und Alkylierung des Cyanamids.

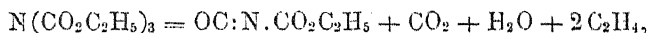
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Bekanntlich lassen sich die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids sowohl durch Acyl- wie durch Alkylgruppen ersetzen. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind indessen bisher ziemlich schwer zugänglich gewesen und daher verhältnismäßig spärlich untersucht worden.

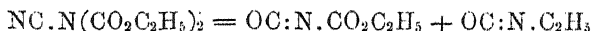
Wie in der vorliegenden Untersuchung gezeigt wird, gelingt es nun ohne Schwierigkeit, nach der Schotten-Baumannschen Methode die zweifach substituierten Carboxäthyl- resp. Carboxymethyl-Derivate des Cyanamids, $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, darzustellen, von denen das erstere bereits früher von Bäßler¹⁾ nach einem umständlichen und wenig ergiebigen Verfahren gewonnen worden ist. Aus den Umsetzungen dieser beiden Ester sei zunächst das Verhalten gegen Phosphorpentoxyd herausgegriffen, eine Reaktion, die nach der Gleichung: $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{NC.N:C:O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_4$ zu dem noch unbekannten Cyanisocyanat hätte führen sollen.

Die Reaktion nimmt indessen einen anderen, eigentümlichen Verlauf, und es entstehen, je nachdem man von dem Äthyl- oder Methyl-ester ausgeht, Carboxäthyl- resp. Carboxymethyl-isocyanat: $\text{OC:N.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ resp. $\text{OC:N.CO}_2\text{CH}_3$, zwei äußerst reaktionsfähige Verbindungen, von denen die eine — das Carboxäthyl-isocyanat — schon früher von O. Diels und B. Wolf²⁾ bei der Spaltung des Stickstofftricarbonsäureesters mit Phosphorpentoxyd,



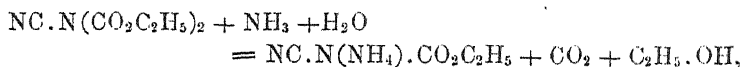
beobachtet worden ist.

Ob sich diese merkwürdige Umsetzung im Sinne der Gleichung:



oder in anderer Weise abspielt, wurde nicht näher studiert.

Von Ammoniak werden die beiden diacylierten Cyanamide in die schön krystallisierenden Ammoniumsalze der Monoacyl-Verbindungen verwandelt, z. B.:



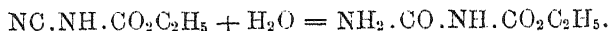
aus denen man leicht die zugehörigen Ester gewinnen kann, die indessen nicht weiter untersucht wurden.

¹⁾ J. pr. [2] 16, 134 [1887].

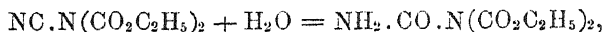
²⁾ B. 39, 686 [1906].

Die Wirkung von Säuren ist verschieden je nach der Konzentration und der Art der Einwirkung. Verdünnte Säuren bilden Allophansäureester, dessen Entstehung wohl so zu deuten ist, daß zunächst eine Carboxalkyl-Gruppe abgespalten wird:

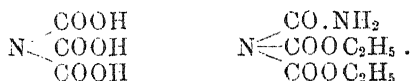
$\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NC.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$,
worauf in normaler Weise Wasser angelagert wird und Allophansäureester entsteht:



Starke Säuren bewirken dagegen direkt eine glatte Anlagerung von Wasser, so daß asymmetrisch dicarboxalkylierte Harnstoffe erhalten werden:



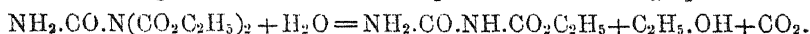
deren Formel man auch von der der Stickstofftricarbonsäure ableiten kann:



Legt man eine solche Anschauung zugrunde, so erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, diese acylierten Harnstoffe durch Einwirkung von Ammoniak in das Triamid der Stickstofftricarbonsäure überzuführen:



Der Versuch hat indessen diese Erwartung nicht bestätigt; vielmehr werden beide Ester von flüssigem wie von wäßrigem Ammoniak unter Bildung der betreffenden Allophansäureester gespalten:

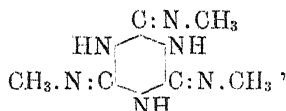


Die günstigen Resultate bei der Acylierung des Cyanamids ließen es aussichtsreich erscheinen, auch die Alkylierung mit den neueren Hilfsmitteln zu studieren. Für diesen Zweck sind bereits eine ganze Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden, deren Ausführung aber entweder zeitraubend und mühsam ist, oder die als Ausgangsmaterial Substanzen benutzen, die schwierig darzustellen und nicht ohne weiteres zugänglich sind. Eine Ausnahme macht vielleicht das Verfahren von Ralph H. Makee¹⁾, der verschiedene alkylierte Cyanamide durch Eintragen einer Lösung von Brom in Ligroin oder Essigester in eine wäßrige Lösung von Cyankalium und den entsprechenden Aminen dargestellt hat.

¹⁾ Am. 36, 211; C. 1906, II, 1047.

Bei unseren Versuchen stellte sich heraus, daß für die Methylierung des Cyanamids, sofern man die Bedingungen richtig wählt, das Dimethylsulfat sehr geeignet ist.

Arbeitet man hierbei ohne besondere Kautelen, so entstehen reichliche Mengen von Iso-trimethylmelamin:



das durch Polymerisation des zunächst gebildeten Monomethyl-cyanamids entstanden ist, eine Metamorphose, die sich, wie bereits Hofmann¹⁾ und Baumann²⁾ hervorgehoben haben, mit großer Leichtigkeit abspielt. Die Isolierung des Monomethyl-cyanamids in reinem Zustande ist uns bisher nicht gelungen; dagegen bietet es keine Schwierigkeit, zwei Methylgruppen in das Cyanamid einzuführen und so das Dimethyl-cyanamid, das bereits von Wallach³⁾ aus Bromcyan und Dimethylamin dargestellt worden ist, zu einer auch in großen Mengen leicht zugänglichen Verbindung zu machen.

Von seinen Umsetzungen haben wir zunächst nur den Übergang in *as.* Dimethyl-harnstoff,



studiert, der sich glatt bildet und daher nunmehr gleichfalls ein verhältnismäßig leicht zugängliches Material vorstellt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Diäthylester der Cyanimidodicarbonsäure, $\text{NC.N(CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

15 g Cyanamid werden in 500 g Wasser gelöst und dazu 77.1 g Chlorkohlensäure-äthylester, sowie 71.3 ccm 30-prozentiger Natronlauge in vier bis fünf Portionen unter tüchtigem Schütteln und fortwährendem Kühlen durch Eiswasser hinzugefügt. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man unter zeitweiligem Umschütteln noch 1½ Stunden in Eiswasser stehen, extrahiert zweimal mit Äther, verdampft die ätherische Lösung und erwärmt das zurückbleibende Öl solange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester ganz verschwunden ist. Beim Abkühlen erstarrt dann das Öl alsbald zu Krystallen vom richtigen Schmp. 33°. Ausbeute 15 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1788 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0868 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 773 mm).

¹⁾ B. 3, 264 [1870].

²⁾ B. 6, 1872 [1873].

³⁾ B. 32, 1872 [1899].

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. C 45.16, H 5.38, N 15.05.

Gef. » 45.29, » 5.43, » 15.45.

Der Ester bildet lange seidenglänzende Prismen von brennendem Geschmack und dem Schmp. 33° . Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff und nahezu unlöslich in Wasser.

Dimethylester der Cyan-imidodicarbonsäure, $NC.N(CO_2CH_3)_2$.

10 g reines Cyanamid werden in 500 g Wasser gelöst und zu der in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz befindlichen Lösung eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 19 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 44.8 g Chlorkohlensäuremethylester allmählich hinzugegeben. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man die Reaktionsflüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch $1\frac{1}{2}$ Stunden in der Kältemischung stehen, filtriert alsdann den weißen, krystallinischen Niederschlag an der Saugpumpe, wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 20 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0.1918 g Sbst.: 0.2654 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.0942 g Sbst.: 14.1 ccm N (16° , 767 mm).

$C_5H_6O_4N_2$. Ber. C 37.97, H 3.79, N 17.72.

Gef. » 37.74, » 3.93, » 17.54.

Der Ester bildet kleine, glänzende, oktaedrische Krystalle. Er schmilzt bei $96-97^\circ$ und löst sich in der Kälte sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Eisessig, in der Wärme leicht in Äthyl- und Methylalkohol, aus denen er beim Erkalten in zarten, federartigen Krystallaggregaten sich ausscheidet. Von Äther wird er wenig, von Wasser fast gar nicht aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt und entwickelt bereits bei etwa 70° Kohlendioxyd.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Cyan-imidodicarbonsäure-diäthylester: Bildung von Carboxäthyl-isocyanat, $OC:N.COOC_2H_5$.

40 g Diäthylester werden in einem geräumigen Fraktionierkolben mit 100 g Phosphorpentoxyd innig gemischt, der Kolben, der mit einer durch Kältemischung gut gekühlten Vorlage verbunden ist, evakuiert und in einem Bade erhitzt. Bei 120° tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein, und das entstehende Isocyanat destilliert als farblose Flüssigkeit über. Man reinigt das Reaktionsprodukt durch eine zweite Destillation, wobei die bei $115-116^\circ$ übergehende Fraktion aufgefangen wird.

Das Carboxäthyl-isocyanat bildet, wie bereits früher beschrieben worden ist¹⁾, eine wasserhelle, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, scharf stechendem Geruch. Es siedet unter 781 mm Druck bei 115—116° und ist auch bei längerem Aufbewahren beständig.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Cyan-imido-dicarbonsäure-dimethylester: Bildung von Carboxymethyl-isocyanat, OC:N.COOCH_3 .

24 g Dimethylester werden wie beim vorigen Versuch in einem Kolben mit 100 g Phosphorpentoxyd gut gemischt, der Kolben evakuiert und in einem Bade erhitzt. Die Zersetzung tritt bei 120° ein und ist bei 150° beendet. Dabei sublimieren im absteigenden Rohr des Kolbens Krystalle, und in der durch eine Kältemischung gut gekühlten Vorlage sammeln sich 1.5 g einer farblosen Flüssigkeit, die zur Reinigung schnell zweimal destilliert wird. Hierbei geht nahezu die ganze Menge konstant bei 97—98° über.

0.1390 g Sbst.: 0.1800 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1414 g Sbst.: 16.47 ccm N (19°, 769 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 35.64, H 2.97, N 13.86.

Gef. » 35.32, » 3.20, » 13.49.

Das Carboxymethyl-isocyanat ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von noch weit aggressiverem Geruch als die entsprechende Äthylverbindung. Sie ist auch gegen den Wasserdampf der Luft viel empfindlicher als diese und bei längerem Aufbewahren nicht beständig, sondern verwandelt sich bald in eine weiße, krystallinische Masse, die sehr wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt darstellt. Das Isocyanat siedet unter gewöhnlichem Druck bei 97—98° und wird von Äther unverändert aufgenommen.

Phenyl-allophansäure-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO.NH.CO.OCH}_3$.

0.5 g Carboxymethyl-isocyanat werden in 5 ccm absolutem Äther gelöst und zu der durch Eis gekühlten Flüssigkeit die ätherische Lösung von 0.46 g frisch destilliertem Anilin gegeben. Es scheidet sich sofort ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1229 g Sbst.: 0.2501 g CO_2 , 0.0599 g H_2O . — 0.2034 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 55.67, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 55.50, » 5.45, » 14.14.

Die Substanz bildet lange Nadeln, die bei 143—144° schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind.

¹⁾ loc. cit.

Einwirkung von Ammoniak auf den Cyan-imido-dicarbonssäure-diäthylester.

Bildung des Ammoniumsalzes, $\text{CN.N}(\text{NH}_4).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

10 g Diäthylester werden unter guter Eiskühlung mit soviel Ammoniak (spez. Gew. 0.91) digeriert, bis alles gelöst ist und die Lösung deutlich nach Ammoniak riecht. Sie wird dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd eingedunstet und erstarrt nach mehreren Tagen zu einem Brei weißer Krystalle. Diese schüttelt man, um das entstandene Urethan zu entfernen, so lange mit Äther durch, bis der darin unlösliche Theil, das Ammoniumsalz, den Schmp. 107—108° zeigt. Ausbeute theoretisch.

0.1482 g Sbst.: 0.1937 g CO_2 , 0.0901 g H_2O . — 0.1302 g Sbst.: 36.11 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 36.64, H 6.87, N 32.06.

Gef. » 36.51, » 7.04, » 31.75.

Das Ammoniumsalz bildet glänzende, kompakte, oktaedrische Krystalle vom Schmp. 107—108°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Einwirkung von Salzsäure auf den Cyan-imidodicarbonssäure-diäthylester.

Entstehung von Allophansäure-äthylester. 2 g des Esters werden am Rückflußkühler mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.08) zwei Stunden lang gekocht und die Reaktionsflüssigkeit auf 0° abgekühlt. Hierbei scheidet sich Allophansäure-äthylester als weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der filtriert und aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Dicarboxäthyl-harnstoff, $\text{NH}_2.\text{CO.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 5 g des fein gepulverten Diäthylesters werden mit 9 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) bis zur Lösung geschüttelt. Man läßt dann die Flüssigkeit über Nacht im Eisschrank und darauf kurze Zeit in einer Kältemischung stehen, dekantiert und bringt die ausgeschiedenen kompakten, glänzenden Prismen auf Ton. Die Ausbeute beträgt 3.5 g (64 %). Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert:

0.1723 g Sbst.: 0.2594 g CO_2 , 0.0931 g H_2O . — 0.1621 g Sbst.: 18.7 ccm N (16°, 764 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 41.17, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 41.06, » 6.05, » 13.45.

Der unsymmetrische Dicarboxäthyl-harnstoff bildet glänzende Prismen von schwach süßem Geschmack. Er schmilzt bei 86—87°, ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und zersetzt sich

beim Erhitzen mit Wasser. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure wirken nicht auf ihn ein.

Bildung von Dicarboxymethyl-harnstoff, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{COOCH}_3)_2$. 4 g fein gepulverter Dimethylester werden mit 28 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man läßt diese dann über Nacht im Eisschrank und vor der Weiterverarbeitung kurze Zeit in einer Kältemischung stehen, dekantiert und bringt die ausgeschiedene weiße Krystallmasse auf Ton. Die Ausbeute beträgt 3.5 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus viel siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.1886 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.1464 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 34.10, H 4.55, N 15.91.

Gef. » 34.29, » 4.65, » 15.75.

Der unsymmetrische Dicarboxymethyl-harnstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus siedendem Methylalkohol krystallisiert er in feinen, weißen Nadeln, die unter Zersetzungerscheinungen bei 137—138° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Alkylierung des Cyanamids mit Dimethylsulfat.

a) Entstehung von Dimethyl-cyanamid neben Iso-trimethyl-melamin. 5 g Cyanamid werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 g Dimethylsulfat versetzt und unter guter Kühlung durch Eis 12.5 ccm 30-proz. Natronlauge in kleinen Portionen zugegeben und kräftig geschüttelt. Nach 1½ Stunden ist alles Dimethylsulfat verbraucht. Das Reaktionsprodukt wird dann zweimal mit großen Mengen Äther ausgezogen. In der Regel beginnt die Ausscheidung des Iso-trimethyl-melamins schon vor dem zweiten Ausäthern. Dies wird gleichwohl durchgeführt, die ätherische Lösung filtriert und mit der beim ersten Ausschütteln erhaltenen vereinigt.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit das Iso-trimethyl-melamin mit seinen charakteristischen Eigenschaften vollständig aus.

Die ätherische Lösung wird im Vakuum eingedunstet. Dabei bleibt das Dimethyl-cyanamid als schwach gelb gefärbtes Öl von charakteristischem, sehr unangenehmem Geruch zurück. Die Ausbeute beträgt 3 ccm.

Zur Analyse wurde das Öl zweimal bei 14 mm Druck fraktioniert und der zwischen 50° und 55° übergehende Anteil aufgefangen.

0.1976 g Sbst.: 0.3713 g CO_2 , 0.1536 g H_2O . — 0.1076 g Sbst.: 37.04 ccm N (15°, 753 mm).

$C_3H_6N_2$. Ber. C 51.43, H 8.57, N 40.00.

Gef. » 51.24, » 8.69, » 39.73.

b) Darstellung von Dimethyl-cyanamid. 20 g Cyanamid werden in 24 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 120 g Dimethylsulfat versetzt und unter beständigem Schütteln 100 ccm 30-prozentiger Natronlauge in 3—4 Portionen hinzugefügt. Steigt hierbei die Temperatur höher als etwa $40-45^\circ$, so muß man das Gemisch durch Eiswasser abkühlen. Wenn alles Dimethylsulfat verbraucht ist, was nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde der Fall zu sein pflegt, wird die alkalische Flüssigkeit mit großen Mengen Äther zweimal ausgezogen, die ätherische Lösung im Wasserbad bei 20° verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum unter 14 mm Druck fraktioniert. Der bei $50-55^\circ$ übergehende Anteil wird aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 7.5 g.

Das Dimethyl-cyanamid ist ein farbloses Öl von charakteristischem, widerwärtigem Fäulnisgeruch und deutlich alkalischer Reaktion. Es siedet unter 14 mm Druck bei 52° . Von Äther, kaltem Wasser, Alkohol und Aceton wird es unverändert aufgenommen. Es zeigt keine Neigung zur freiwilligen Polymerisation.

Überführung von Dimethyl-cyanamid in *as*. Dimethylharnstoff, $H_2N.CO.N(CH_3)_2$.

7.2 g Dimethyl-cyanamid werden mit 20.2 ccm 50-proz. Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, und die Temperatur steigt langsam bis auf etwa 92° . Nachdem die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, wird sie mit 33-proz. Kalilauge genau neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockne eingedampft. Die Masse wird alsdann zweimal mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingengt und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei bleibt eine krystallinische Masse zurück, deren Menge 5 g beträgt. Zur Reinigung wird die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1866 g Sbst.: 0.2783 g CO_2 , 0.1519 g H_2O . — 0.1505 g Sbst.: 40.2 ccm N (16° , 768 mm).

$C_3H_8ON_2$. Ber. C 40.91, H 9.09, N 31.82.

Gef. » 40.68, » 9.11, » 31.33.

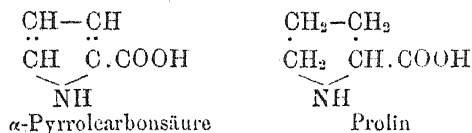
Der *as*. Dimethylharnstoff bildet große, kompakte, glänzende Prismen vom Schmp. $181-182^\circ$. Er schmeckt süß und ist in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; von Äther wird er kaum aufgenommen.

421. Emil Fischer und Donald D. van Slyke:
Über einige Verwandlungen der α -Pyrrol-carbonsäure.

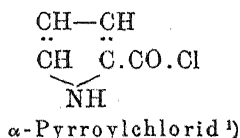
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1911.)

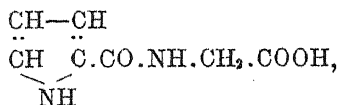
Die α -Pyrrolcarbonsäure entsteht, wie H. Schwanert schon vor 51 Jahren beobachtete, durch Verseifung ihres Amids (Carbopyrrolamid), das von Malaguti durch Erhitzen von schleimsaurem Ammoniak gewonnen worden war. Wie aus den Strukturformeln



hervorgeht, steht die Säure in ziemlich einfacher Beziehung zum Prolin, das zu den regelmäßigen Spaltprodukten der Proteine gehört. Um einen Übergang von den Kohlehydraten zu dieser wichtigen Aminosäure zu finden, haben wir uns deshalb bemüht, die Pyrrolcarbonsäure zu Prolin zu reduzieren, aber bisher keinen durchschlagenden Erfolg gehabt. Gelegentlich dieser Versuche machten wir die Beobachtung, daß die Carbonsäure, trotz der Empfindlichkeit des Pyrrolringes gegen Säuren, verhältnismäßig leicht in das Chlorid



verwandelt werden kann, und dieses ist ein bequemes Material für die Bereitung mancher Pyrrolderivate, z. B. der Ester, des Amids und des Anilids der Pyrrolcarbonsäure. Wir haben es ferner mit Glykokoll-ester gekuppelt und durch nachträgliche Verseifung das krystallisierte α -Pyrroyl-glycin,



erhalten, das bis zu einem gewissen Grade der Klasse der Dipeptide zugezählt werden darf.

¹⁾ Die Gruppe $\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO}$ ist von Ciamician und Dennstedt (B. 17, 2944 [1884]) »Pyrroyl« genannt worden.

. Die α -Pyrrolcarbonsäure wurde nach dem neueren Verfahren von B. Oddo¹⁾ durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Pyrrolmagnesiumjodid dargestellt und durch Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Äther leicht rein erhalten. Bemerkenswert ist die kräftige, rote Färbung, welche die Säure in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid gibt; sie zeigt darin große Ähnlichkeit mit den Phenolcarbonsäuren, ein neues Beispiel für die von Ciamician und Dennstedt betonte Analogie zwischen Pyrrol und Phenol.

α -Pyrroylechlorid, $C_4H_4N.CO.Cl$.

Die Verwandlung der Carbonsäure in das Chlorid vollzieht sich leicht beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid in gut gekühlter Chloroformlösung. Als Gefäß dient eine Kochflasche mit langem Hals; sie ist verschlossen durch einen Kork, der ein kurzes, zur Capillaren ausgezogenes Gasleitungsrohr trägt. 8.2 g rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid (1.1 Mol.) werden mit 30 ccm Chloroform, das über Phosphorpentoxyd getrocknet ist, übergossen und durch eine Kältemischung gekühlt. Man fügt darauf unter Schütteln und dauernder Kühlung 4 g α -Pyrrolcarbonsäure in kleinen Portionen und im Laufe von einer halben Stunde hinzu. Während Salzsäure entweicht, verschwindet der größte Teil des Pentachlorids. Zum Schluß läßt man unter Schütteln auf Zimmertemperatur kommen, bis eine klare, braune Lösung entstanden ist. Diese wird unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 30° geht, möglichst rasch verdampft und der Rückstand mit 40 ccm absolutem Äther aufgenommen, der eine beträchtliche Menge einer dunklen, amorphen Masse ungelöst läßt. Man fügt sofort das gleiche Volumen scharf getrocknetes Ligroin zu, wodurch eine neue Menge von gefärbten Verunreinigungen gefällt wird. Die nunmehr rasch filtrierte Flüssigkeit ist gelb gefärbt. Wird sie unter geringem Druck aus einem Bade von 20° eingedampft, bis der Äther entfernt ist, so scheidet sich das Chlorid in langen, gelben Nadeln oder Spießen aus, die häufig zu Büscheln vereinigt sind. Sie werden nach dem Abkühlen in einer Kältemischung rasch filtriert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Die Ausbeute betrug 60—70 % der angewandten Pyrrolcarbonsäure.

Das Produkt, welches gegen 90° schmilzt, ist allerdings noch nicht ganz rein, kann aber für alle später beschriebenen Umwandlungen direkt benutzt werden. Durch wiederholtes Lösen in trock-

¹⁾ G. 39, I, 649 [1909].

nem Äther, Zusatz von Ligroin und Verdunsten im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure haben wir das Chlorid in farblosen Krystallen erhalten, die häufig länger als 1 cm waren. In reinem Zustand schmilzt es nicht mehr, sondern sintert im Capillarrohr etwa von 110° an allmählich unter Dunkelfärbung und verwandelt sich bei höherer Temperatur ohne deutliche Schmelzung in eine schwarze Masse.

Es löst sich sehr leicht in Chloroform und Äther, viel weniger in Ligroin und gibt sehr stark die bekannte Pyrrolreaktion mit einem Fichtenspan. Gegen Feuchtigkeit ist es höchst empfindlich und wird deshalb auch von feuchter Luft rasch zersetzt. Für die Analyse wurde es deshalb direkt aus dem Exsiccator in ein verschlossenes Wägefläschchen umgefüllt, dieses unter Alkohol geöffnet und dann das Chlor in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

0.0736 g Sbst.: 0.0820 g AgCl.

C_5H_4ONCl (129.5). Ber. Cl 27.38. Gef. Cl 27.56.

Voraussichtlich werden sich auf die gleiche Weise die isomere β -Pyrrolcarbonsäure sowie die Pyrroldicarbonsäure und ähnliche Derivate des Indols in die entsprechenden Chloride verwandeln lassen.

Verwandlung des α -Pyrrolylchlorids in den Methylester. Sie vollzieht sich sofort beim Übergießen mit eiskaltem Methylalkohol. Wenn man die Isolierung des Chlorids umgeht, so ist die Methode für die Bereitung des Esters bequemer als das ältere Verfahren von Ciamician und Silber, die das Silbersalz der Pyrrolcarbonsäure mit Jodmethyl behandelten¹⁾.

Für die praktische Ausführung verfährt man folgendermaßen: 7 g Pyrrolcarbonsäure werden auf die zuvor beschriebene Weise mit 14 g Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung behandelt und die Lösung sofort unter geringem Druck aus einem Bade von 20° verdampft. Den Rückstand übergießt man mit 100 ccm eiskaltem Methylalkohol, verdampft den Alkohol unter geringem Druck und destilliert den Rückstand unter 12–16 mm Druck, wobei der größte Teil zwischen 115–120° übergeht und in der Kälte krystallisiert. Zur Reinigung wird das Destillat mit etwa 30 ccm Wasser bei Zimmertemperatur sorgfältig gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Produkt ist rein weiß und zeigt sofort den richtigen Schmelzpunkt (73°) des Pyrrolcarbonsäure-methylesters. Die Ausbeute betrug 5.5 g oder 70 % der Theorie.

Ob das neuere Verfahren von B. Oddo²⁾ zur Bereitung der Ester mit Pyrrol-magnesiumjodid und Chlorkohlensäureester noch be-

¹⁾ B. 17, 1152 [1884]. ²⁾ G. 39, I, 649 [1909].

quemer ist, können wir nicht sagen, da Oddo nur mit der Äthylverbindung gearbeitet und die Ausbeute nicht angeführt hat.

Von den verschiedenen vergeblichen Versuchen, die Pyrrolcarbonsäure in Prolin umzuwandeln, wollen wir nur die Reduktion des Methylesters beschreiben. Eine Lösung von 4 g Ester in 100 ccm absolutem Alkohol wurde unter Kochen am Rückflußkühler im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden mit 25 g Natrium und weiteren 75 ccm Alkohol versetzt, dann die Masse noch mit 750 ccm Alkohol verdünnt und mit 220 ccm 5-n. Schwefelsäure übersättigt. Nachdem das Natriumsulfat abfiltriert und der größte Teil des Alkohols verdampft war, wurde die Schwefelsäure genau mit Bariumhydroxyd gefällt. Aus dem zum Sirup eingedampften Filtrat haben wir schließlich durch Extraktion mit Äther eine mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtige Base isoliert, die mit Phosphorwolframsäure einen starken Niederschlag gibt, im Geruch an Pyrrolidin erinnert und eine nähere Untersuchung verdient.

Dagegen ist es uns nicht gelungen, Prolin unter den Reduktionsprodukten zu finden.

Verwandlung des α -Pyrroylechlorids in das Amid. Sie vollzieht sich rasch und ziemlich glatt beim Zusammentreffen des Chlorids mit Ammoniak in ätherischer Lösung. 100—150 ccm trockner Äther werden in der Kälte mit Ammoniak gesättigt und dazu allmählich unter fortwährendem Zuleiten von Ammoniak eine ätherische Lösung von 1.5 g Chlorid zugefügt. Der sofort entstehende Niederschlag enthält neben Chlorammonium den allergrößten Teil des Amids. Er wird abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, um das Chlorammonium zu entfernen. Bei Anwendung des rohen Pyrroylechlorids betrug die Ausbeute ungefähr 60 %. Aus der ätherischen Mutterlauge erhält man beim Verdampfen nur noch eine kleine Menge Amid.

Zur Reinigung wird am besten unter 10—15 mm Druck destilliert und noch einmal aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält so ein rein weißes, schön krystallisiertes Präparat, das den Schnmp. 176.5° (korr.) und die Zusammensetzung des α -Pyrrol-carbonsäureamids (Carbopyrrolamids) zeigte.

0.1563 g Subst.: 0.3111 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.1637 g Subst.: 35.1 ccm N über 33-proz. Kalilauge (16° , 763 mm).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2$ (110.07). Ber. C 54.51, H 5.49, N 25.46.

Gef. » 54.29, » 5.41. » 25.16.

Diese Darstellung ist bequemer als die Bereitung aus schleim-saurem Ammoniak.

Anilid der α -Pyrrol-carbonsäure.

Man fügt eine ätherische Lösung des Pyrrolylchlorids unter Umschütteln zu einer gekühlten, ätherischen Lösung von Anilin, von dem etwas mehr als 2 Mol. anzuwenden sind. Hierbei scheidet sich salzsaures Anilin aus. Man läßt kurze Zeit bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann Wasser und verdünnte Salzsäure hinzu, um das Anilin in die wäßrige Lösung überzuführen und verdampft die ätherische Lösung des Anilids. Der krystallinische Rückstand wird aus 30-proz. heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so das Anilid in farblosen, ziemlich langen und vielfach verwachsenen Prismen, die nach vorherigem Sintern bei 153–154° (korr.) schmelzen. Zur Analyse war im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1602 g Sbst.: 0.4163 g CO₂, 0.0779 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 19.0 ccm N über 33-proz. Kalilauge (16°, 768 mm).

C₁₁H₁₀ON₂ (186.10). Ber. C 70.93, H 5.42, N 15.05.

Gef. » 70.87, » 5.44, » 14.83.

Das Anilid löst sich spielend in Äther, leicht in Aceton, Alkohol und Essigester, etwas schwerer in Chloroform und fast gar nicht in Petroläther. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich schwer.

 α -Pyrrolyl-glycin-äthylester, C₄H₄N.CO.NH.CH₂.CO₂C₂H₅.

Eine Lösung von 5 g rohem, krystallisiertem Chlorid in 40 ccm trockenem Äther wird langsam unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur in eine ebenfalls trockne ätherische Lösung von 10 g frisch destilliertem Glykokollester eingetragen. Dabei entsteht alsbald eine sirupöse Ausscheidung, die beim Abkühlen in Eis krystallinisch erstarrt. Die Masse ist ein Gemisch von Glykokollester-hydrochlorid und Pyrrolyl-glycinester, der beim Waschen mit wenig Wasser ungelöst bleibt. Eine weitere Menge des Esters findet sich in der ätherischen Lösung. Diese haben wir verdampft und den Rückstand ebenfalls mit wenig Wasser behandelt, um den überschüssigen Glykokollester zu entfernen. Die Gesamtausbeute an rohem Pyrrolyl-glycinester betrug 5.8 g oder 76 % der Theorie, obschon das angewandte Pyrrolylchlorid unrein war. Zur Reinigung wird am besten aus heißem Benzol umkrystallisiert, wobei der Ester in mikroskopischen Blättchen ausfällt. Etwas größere Krystalle erhält man durch Lösen in Wasser von 50–60° und Abkühlen auf 0°; sie haben die Form von sechsseitigen Blättchen. Für die Analyse war im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1246 g Sbst.: 0.2526 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 14.8 ccm N über 33-proz. Kalilauge (28°, 762 mm).

C₉H₁₂O₃N₂ (196.12). Ber. C 55.07, H 6.17, N 14.29.

Gef. » 55.29, » 6.44, » 14.49.

Der Ester schmilzt bei 118° (korr.). Er ist in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Äther und recht schwer in Petroläther.

α -Pyrroyl-glycin, C₄H₄N.CO.NH.CH₂.COOH.

1 g Ester wird mit 8 ccm *n*-Natronlauge bei Zimmertemperatur einige Minuten geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Man fügt dann 8 ccm *n*-Schwefelsäure zu und versetzt mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohol. Das gefällte Natriumsulfat wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und das Filtrat unter geringem Druck auf etwa 6 ccm eingedampft. Das Di-peptid scheidet sich dann, zumal beim Abkühlen, in kleinen, spindelförmigen Krystallen ab. Sie werden auf einer Tonplatte von der Mutterlauge befreit und sind nach dem Waschen mit einigen Tropfen Wasser rein. Für die Analyse war im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1223 Sbst.: 0.2252 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 15.7 ccm N über 33-proz. Kalilauge (24°, 760 mm). — 0.1621 g Sbst.: 22.7 ccm N über 33-proz. Kalilauge (16°, 764 mm).

C₇H₈O₃N₂ (168.08). Ber. C 49.98, H 4.80, N 16.67.

Gef. » 50.22, » 4.96, » 16.62, 16.45.

Die Ausbeute beträgt 60—70 % der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 167° (korr.). Sie krystallisiert aus wenig warmem Wasser in feinen, spindelartigen Formen, die vielfach sternförmig verwachsen sind. Sie ist recht leicht löslich in warmem Wasser, ferner in Alkohol und Aceton, dann sukzessive schwerer löslich in Äther, Chloroform und Petroläther.

Zum Unterschied von der Pyrrolcarbonsäure gibt sie in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Auch die Fichtenspan-Reaktion ist kaum vorhanden. Unterwirft man aber eine kleine Probe der trocknen Destillation, so geben die Zersetzungsprodukte sehr stark die Fichtenspan-Reaktion.

**422. Hugo Weil, Karl Dürschnabel
und Paul Landauer¹⁾: Über Einwirkung von schwefliger
Säure und von Sulfiten auf Farbstoffe verschiedener Klassen.**

(Eingegangen am 4. Oktober. 1911.)

In diesen Berichten 38, 3492 [1905] sind einige Versuche über Einwirkung der schwefligen Säure auf Triphenylmethan-Farbstoffe mitgeteilt. Wir haben die Versuche auf einige andere Farbstoffe und farbstoffähnliche Körper ausgedehnt.

1. Eine wäßrige Lösung von Methylenblau behält zunächst ihre Farbe beim Einleiten von schwefliger Säure. Bei mehrtägigem Stehen aber tritt Entfärbung ein, und es scheiden sich schöne gelbe Krystalle aus, deren Menge aber nie sehr beträchtlich ist. Die Substanz ist löslich in Alkalien und überschüssigen Säuren, hat also gleichzeitig sauren und basischen Charakter. Der erstere Umstand läßt auf den Eintritt von Sulfogruppen schließen. Zahlreiche Wiederholungen führten stets zu dem gleichen Produkt aus dessen immer gleichbleibenden Analysenzahlen hervorging, daß nicht die einfache Leuko-methylenblau-sulfosäure entstanden war. Sie entsprachen am besten den Formeln $C_{22}H_{36}N_6O_8S_5 + 5H_2O$ oder $4\frac{1}{2}H_2O$, so daß man mit Sicherheit nur sagen kann, daß auf zwei Methylenblau-Reste drei Sulfogruppen eingetreten sind. (Ob die Bindung der beiden Methylenblau-Reste durch eine Sulfon-Gruppe oder von Kern zu Kern stattfindet, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.)

Versuche zur Darstellung von Derivaten stießen auf Schwierigkeiten. Bei der Einwirkung von Chlorphosphor trat starke Blaufärbung ein; es konnte keine charakterisierte Substanz isoliert werden. Gegen schmelzendes Alkali erwies sich die Verbindung von bemerkenswerter Beständigkeit, schließlich trat vollkommene Zersetzung ein. Nur bei nicht zu lange andauernder Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde manchmal ein krystallisierter Körper erhalten, der aber kein einfaches Derivat zu sein scheint.

2. Die Einwirkung von neutralem Sulfite auf Methylenblau vollzieht sich in der Weise, daß Leuko-methylenblau gebildet wird, wobei als Zwischenprodukt ein stark gefärbter, metallglänzender Niederschlag beobachtet wurde, der wahrscheinlich aus schwefligsaurem Methylenblau besteht, der jedoch nicht frei von Asche erhalten werden konnte. Beim Erwärmen in der Lösung entfärbt er sich und gibt Leukoblau.

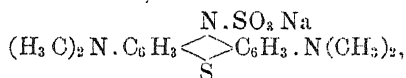
3. Natriumbisulfite bewirkt nach einiger Zeit ebenfalls Entfärbung der Methylenblau-Lösung. Es entsteht zunächst ein matt-

¹⁾ K. Dürschnabel, Inaug.-Diss., Gießen 1907. P. Landauer, Inaug.-Diss., Würzburg 1909.

blau gefärbter Niederschlag, der nach 3—4-tägigem Stehen, rascher beim Erwärmen, in eine gelbe krystallisierte Ausscheidung von Leukomethylenblau-sulfonsäure übergeht.

Beim Eindampfen der Mutterlauge scheiden sich Produkte aus, die Gemische von Leukoblau mit dessen Sulfosäure sind; sie lösen sich demgemäß nicht mehr vollständig in Ammoniak.

Dunstet man die ursprüngliche Mutterlauge indessen bei niedriger Temperatur vorsichtig ein, so erhält man silberglänzende Blättchen von großer Löslichkeit, die sich an der Luft augenblicklich blau färben und deren Natur wohl durch Annahmemeiner Sulfaminsäure-Bildung erklärt wird,



die beim Erwärmen teils in Sulfosäure übergeht, und zum anderen Teil unter Bildung von Leukoblau gespalten wird.

Die Bildung von Sulfaminsäuren bei Reduktion mit Bisulfit ist von dem einen von uns mehrfach beobachtet worden¹⁾.

4. Nitro-methylenblau (Methylengrün) und schweflige Säure. Bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitro-methylenblau bildet sich (da ein Kernwasserstoff mehr besetzt ist) keine dem Methylenblau-Derivat ähnliche Verbindung, sondern es entsteht Nitro-leukomethylenblau-sulfonsäure.

Die Substanz von ausgesprochen sauren Eigenschaften läßt sich zu einem grünen Farbstoff oxydieren. In der schwefligsauren Mutterlauge befinden sich basische Körper, die sich rein blau oxydieren und vermutlich Aminoverbindungen sind.

Reduziert man die fertige Nitro-leuko-säure mit Zink und Salzsäure so erhält man das Zinksalz einer Amino-lenko-Säure, das ein rein blaues Oxydationsprodukt liefert.

5. Meldolas Blau (Neublau) und schweflige Säure. Dieser Farbstoff läßt sich durch schweflige Säure rasch entfärben; aus der Lösung kann man (s. experimenteller Teil) ein schön krystallisiertes Produkt gewinnen, das trotz seiner geringen Löslichkeit in Alkalien eine Monosulfosäure²⁾ der dem Farbstoff zugrunde liegenden Leuko-Verbindung darstellt.

6. Indamine geben bei Behandlung mit schwefliger Säure bzw. Bisulfit Leuko-disulfosäuren, soweit es sich um Ausgangsmaterialien

¹⁾ H. Weil, D. R. P. 147552 und E. Moser, Inaug.-Diss., Tübingen 1908, s. auch Bamberger und Hindermann, B. 30, 654 [1897].

²⁾ Die hochmolekularen, noch basischen Gruppen enthaltenden Leukomonosulfosäuren sind durchweg in Alkalien nicht glatt löslich (z. B. die Monosulfosäure des Leuko-malachitgrüns).

mit freien Aminogruppen handelt. Das tetramethylierte Indamin lieferte eine Monosulfosäure.

Die erstgenannten Indamine werden durch schweflige Säure nicht glatt reduziert, vermutlich weil diese Säure sowie die entstehende Schwefelsäure auch spaltend wirken. Die Reduktion erfolgt glatt mit Bisulfit. Beim Tetramethyl-indamin tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

7. Safranine, Induline Rhodamine werden durch schweflige Säure nicht einmal spurenweise entfärbt. Es scheiden sich nach einiger Zeit schwerlösliche, stark gefärbte Salze ab, die stets schweflige Säure enthalten, die aber in trockenem Zustande nie frei von Sulfaten zu erhalten waren (Analysen s. experimenteller Teil.)

Experimenteller Teil.

Methylenblau und schweflige Säure. 10 g salzsaures Methylenblau werden in 150 ccm Wasser in der Wärme aufgelöst und nach dem Erkalten Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Flüssigkeit darnach riecht. Nach 12—14-stündigem Stehen ist sie entfärbt. Man kocht zur Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure. Nach dem Erkalten, oft nach längerem Stehen, zeigen sich gelbe Krystalle, die man aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, umkrystallisiert. Die Substanz ist an der Luft ziemlich haltbar, löslich in Säuren und in Alkalien.

nach Dürr- schnabel.	1.	0.1086 g	Subst.:	0.1741 g CO ₂ , 0.0525 g H ₂ O,	} nach Dennstedt.
	2.	0.1427 »	»	: 0.2268 » » , 0.0708 » » ,	
	3.	0.1894 »	»	: 0.3036 » » , 0.0910 » » ,	
	4.	0.1851 »	»	: 0.2950 » » , 0.0922 » » ,	
				0.2452 » BaSO ₄ ,	
	5.	0.1260 »	»	: 10.9 ccm N (16°, 711 mm).	
nach Landauer.	6.	0.1411 »	»	: 0.2233 g CO ₂ , 0.0680 g H ₂ O,	
	7.	0.1116 »	»	: 0.1438 » BaSO ₄ ,	
	8.	0.5398 »	»	: 0.0504 » Gew.-Verl. bei 118°.	

C₃₂H₃₆N₆S₅O₈ + 4½ H₂O. Ber. N 9.62, C 43.18, H 5.15, S 18.32, H₂O 9.27.

C₃₂H₃₆N₆S₅O₈ + 5 H₂O. » » 9.52, » 43.53, » 5.21, » 18.14, » 10.20.

1.	C	43.72,	H	5.42,	—	—	—
2.	»	43.15,	»	5.56,	—	—	—
3.	»	43.17,	»	5.38,	—	—	—
4.	»	43.46,	»	5.58,	S	18.20,	—
5.	—	—	—	—	N	9.42,	—
6.	»	43.10,	»	5.32,	—	—	—
7.	—	—	—	»	17.66,	—	—
8.	—	—	—	—	—	H ₂ O	9.33 ¹⁾ .

¹⁾ Der Gewichtsverlust erfolgt langsam bei 110°. Bei langer Dauer oder höherer Temperatur tritt unter Blaufärbung wieder Gewichts Zunahme ein.

Die Analysen sind von Substanzen verschiedener Darstellung.

Oxydation mit Bichromat gibt einen blauen Farbstoff, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt und Wolle in schwach saurem Bade mit methylenblau-ähnlicher Nuance färbt.

Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf die eben genannte Substanz. 4 g der Substanz werden mit etwa 40 g Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig bis zur Lösung (und höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht. Man gießt in 200 ccm Wasser und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Grünliches Pulver, sehr hygroskopisch. (Wurde einmal in einer zur Analyse nicht zureichenden Menge aus verdünnter Essigsäure krystallisiert erhalten.)

0.1076 g Sbst.: 0.1950 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.0961 g Sbst.: 8.7 ccm N (22° , 721 mm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{S}_5\text{O}_{11}$. Ber. C 48.44, H 4.37, N 9.50.

Gef. » 48.50, » 5.40, » 9.93.

Einwirkung von Natriumsulfit auf Methylenblau. 10 g salzsaures Methylenblau werden in 400 ccm Wasser gelöst und 17 g krystallisiertes Natriumsulfit zugesetzt. Nach 12-stündigem Stehen ist die Lösung unter Ausscheidung eines krystallinischen, bronzeglänzenden Niederschlags entfärbt. Letzterer ist stets aschehaltig und konnte nicht analysenrein dargestellt werden, da er sich beim Erwärmen verändert. Bei 6-stündigem Erwärmen der Flüssigkeit geht der Niederschlag in einen gelben Körper über, der sich in Äther löst. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz und Abdunsten im Kohlensäurestrom hinterbleiben gelbe Krystalle vom Schmp. 185° des Leuko-methylenblaus.

0.1290 g Sbst.: 0.3190 g CO_2 , 0.0785 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 67.36, H 6.67.

Gef. » 67.45, » 6.52.

Einwirkung von Natriumbisulfit auf Methylenblau. 10 g aschefreies Chlorhydrat des Farbstoffes werden in 300 ccm Wasser gelöst und 50 ccm Natriumbisulfit von 40° zugegeben. Nach 12-stündigem Stehen tritt Entfärbung ein unter Ausscheidung einer mattblauen, zähflüssigen Substanz. Bei etwa 6-stündigem Erwärmen der Reaktionsmasse lagert sie sich in einen gelben, krystallinischen Körper um. Löslich in Ammoniak und überschüssigen Säuren. Wird aus ersterer Lösung durch Essigsäure gefällt. Der entsprechende Farbstoff färbt in etwas grünerem Ton als Methylenblau.

Die Analysenzahlen ergaben, daß eine Monosulfosäure mit 2 Mol. Krystallwasser vorliegt.

0.1553 g Sbst.: 0.2792 g CO_2 , 0.0877 g H_2O . — 0.0968 g Sbst.: 0.1092 g BaSO_4 . — 0.1403 g Sbst.: 0.0120 g Gew.-Verl. bei 135° .

(Bei 110° gab die Substanz nicht alles Wasser ab, über 135° nimmt das Gewicht unter Blaufärbung wieder zu.)

$C_{16}H_{19}N_3S_2O_5 + 2H_2O$. Ber. C 47.88, H 5.73, S 15.96, H_2O 8.98.

Gef. » 48.19, » 6.27, » 15.48, » 8.55.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Nitro-methylenblau. 5 g Methylengrün, gelöst in 150 ccm Wasser und schweflige Säure eingeleitet. Nach 12-stündigem Stehen ist die Flüssigkeit bis auf einen rotvioletten Ton entfärbt. Man entfernt die überschüssige schweflige Säure durch Kochen und läßt erkalten. Es fallen dunkelbräunliche Krystalle aus, löslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, nicht in Essigsäure.

0.1312 g Subst.: 0.2256 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1972 g Subst.: 23.8 ccm N (22° , 714 mm).

$C_{16}H_{18}N_4S_2O_5$. Ber. C 46.83, H 4.39, N 13.66.

Gef. » 46.89, » 4.13, » 13.25.

Reduktion des Nitro-leuko-methylenblaus. 2 g Nitro-leuko-sulfosäure werden in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange unter Erwärmen Zinkstaub zugegeben, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Heiß Filtrieren; beim Erkalten scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der das Zinksalz der Sulfosäure des Amino-leuko-methylenblaus ist.

0.1402 g Subst.: 0.0133 g ZnO .

$C_{12}H_{38}N_8S_4O_6Zn$. Ber. Zn 7.89. Gef. Zn 7.62.

Meldolas Blau (Neublau) und schweflige Säure. 10 g Neublau werden in der 20-fachen Menge Alkohol gelöst, nach dem Filtrieren mit Natriumbisulfit versetzt und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Es tritt bald Entfärbung unter Ausscheidung einer harzigen Masse ein, die nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade und nochmaligem Einleiten von Schwefeldioxyd krystallinisch wird.

Braune Krystalle, die aus viel Wasser, das mit etwas Bisulfit versetzt war, umkrystallisiert wurden. Das reine Produkt ist fast farblos und gut krystallisiert. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Alkalien.

0.2116 g Subst.: 0.4386 g CO_2 , 0.0922 g H_2O . — 0.1558 g Subst.: 0.3222 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.2488 g Subst.: 0.1531 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}N_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Ber. C 56.39, H 4.96, S 8.35, H_2O 7.05

Gef. » 56.53, 56.40, » 4.88, 4.85, » 8.45, » (bei 120°) 7.12.

Die Substanz hinterließ geringe Mengen Asche (Natriumsulfat).

0.2863 g Subst.: 0.0025 g Na_2SO_4 , entsprechend 0.28% Na.

Phenyl-indamin und Bisulfit. Phenylindamin, erhalten durch gemeinschaftliche Oxydation mit 4 ccm 50-prozentiger Bichromatlösung von 1.8 g *p*-Phenylendiamin-Chlorhydrat und 1.3 g salzsaurem Anilin in 150 ccm Wasser,

wurde mit Natriumbisulfit versetzt. Sofortige Entfärbung, Aufkochen, Abfiltrieren vom Chromschlamm und Versetzen des Filtrats mit 20-prozentiger Schwefelsäure.

Abscheidung von farblosen, glänzenden Blättchen, die aus heißem, bisulfithaltigem Wasser umkrystallisiert wurden.

Leicht löslich in alkalischen Medien.

0.1451 g Sbst.: 0.2122 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.1969 g BaSO₄.

C₁₂H₁₃N₃S₂O₆. Ber. C 40.11, H 3.62, S 17.82.

Gef. » 39.88, » 4.13, » 17.41.

Tolyl-indamin und Bisulfit.

Tolylindamin, erhalten aus 1.9 g salzsaurem Toluylendiamin und 1.4 g salzsaurem *o*-Toluidin in 150 ccm Wasser mit 4.0 ccm 50-prozentiger Bichromat-Lösung, versetzt mit Natriumbisulfit usw. wie beim vorigen Versuch.

0.1386 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.2606 g Sbst.: 0.3044 g BaSO₄.

C₁₄H₁₇N₃S₂O₆. Ber. C 43.41, H 4.39, S 16.53.

Gef. » 43.25, » 4.83, » 16.04.

Phenyl-tolyl-indamin und Bisulfit.

Das Indamin wurde erhalten durch Zusammenoxydieren von *p*-Phenylen-diamin- und *o*-Toluidin-Chlorhydrat, wie bei den vorigen Versuchen und ebenso mit Bisulfit behandelt.

0.1318 g Sbst.: 0.2002 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 0.1718 g BaSO₄.

C₁₃H₁₅N₃S₂O₆. Ber. C 41.82, H 4.02, S 17.15.

Gef. » 41.43, » 4.31, » 16.83.

Tetramethyl-phenyl-indamin, Bisulfit und schweflige Säure.

Durch Zusammenoxydieren einer Lösung von 2.08 g salzsaurem Amino-dimethylanilin und einer Lösung von 1.2 g Dimethylanilin in der zureichenden Menge Salzsäure mit 4.0 ccm 50-prozentiger Natriumbichromat-Lösung in ca. 100 ccm Wasser scheidet sich das Chlorzink-Doppelsalz des Indamins in schönen, kupferglänzenden Krystallen aus, die durch mäßigen Zusatz von Salzsäure nahezu frei von unlöslichen Chromverbindungen erhalten werden können. Sie wurden abgesaugt, in ca. 150 ccm Wasser gelöst und mit Natriumbisulfit versetzt. Die Entfärbung erfolgt hier nicht sofort, dagegen rasch beim Einleiten von schwefliger Säure.

Man versetzt bei mäßiger Wärme mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion und filtriert heiß von ausgeschiedenem Zinkcarbonat. Säuert man das Filtrat mit Essigsäure schwach an, so scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Krystalle aus. Reinigung durch nochmaliges Lösen in Soda und Ansäuern mit Essigsäure.

Die Substanz ist leicht löslich in einem geringen Überschuß von verdünnten Mineralsäuren.

0.1312 g Sbst.: 0.2746 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₆H₂₁N₃SO₃. Ber. C 57.31, H 6.27, S 9.55.

Gef. » 57.08, » 6.54, » 9.37.

Tolu-safranin und schweflige Säure.

5 g Tolu-safranin in ca. 150 ccm Wasser gelöst, filtriert und nach Zusatz von etwas Natriumbisulfit schweflige Säure eingeleitet. Selbst bei tagelangem Erwärmen der schwefligsauren Lösung tritt keine Entfärbung ein. Beim Erkalten scheidet sich ein gut krystallinischer Körper aus, der aus bisulfithaltigem Wasser umkrystallisiert wurde.

1. 0.1556 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0831 g H₂O.

2. 0.1985 g Sbst.: 0.4116 g CO₂, 0.1085 g H₂O.

3. 0.2473 g Sbst.: 0.0948 g BaSO₄ } im Bombenrohr.

4. 0.2326 g Sbst.: 0.0916 g BaSO₄ }

5. 0.2239 g Sbst.: 0.0948 g BaSO₄ } durch Erhitzen mit Soda und Salpeter.

6. 0.3075 g Sbst.: 0.0926 g BaSO₄ } beim Füllen der salzsauren Lösung

7. 0.1418 g Sbst.: 0.0424 g BaSO₄ } mit Chlorbarium

8. 0.5675 g Sbst.: 0.0534 g Gewichtsverlust bei 90°.

Gef. 1. C 56.42, H 5.98.

» 2. » 56.55, » 6.12.

» 3., 4., 5. Gesamtschwefel 5.25, 5.37, 5.81.

» 6., 7. Schwefel als SO₄ 4.17, 4.14.

» 8. H₂O 9.41.

Zum Zwecke der direkten SO₄-Bestimmung muß man in sehr verdünnter Lösung arbeiten, da sich sonst leicht etwas Farbstoff mit ausscheidet.

Die Analysen zeigen, daß ein Gemisch von Sulfit und Sulfat vorliegt mit Vorwiegen des letzteren.

Ähnliche Resultate wurden erhalten bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Tetramethyl-pheno-safranin, Indulin B und (Dahl & Co.) und Rhodamin, wobei auf die eingangs angeführte Dissertation verwiesen werden kann. Es sei nur noch die Darstellung des erstgenannten Körpers beschrieben, da sie von einer älteren Literaturangabe¹⁾ abweicht.

7.2 g Chlorzinkdoppelsalz des Tetramethyl-indamins in 500 ccm Wasser gelöst, 1.3 g salzsaures Anilin zugegeben, zum Sieden erhitzt und auf einmal 4.0 ccm 50-proz. Natriumbichromat-Lösung zugesetzt. Der Farbenumschlag von Grün nach Rot erfolgt manchmal erst nach Zusatz von etwas Salzsäure.

¹⁾ B. 16, 865 [1883].

Heiß absaugen und das Filtrat aussalzen. Die Substanz ist gut krystallisiert und beständig (im Gegensatz zu den Angaben Bindschedlers, loc. cit.).

0.1321 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1258 g Sbst.: 0.0208 g ZnSO₄.

(C₂₂H₂₃N₄Cl)₂ZnCl₂ Ber. C 59.26, H 5.16, Zn 7.29.

Gef. » 58.88, » 5.21, » 6.68.

München, Chem. Laboratorium von Dr. H. Weil.

423. Jul. Obermiller: Zur Wahrung meiner Rechte.

Eine Erwiderung an Hrn. Holleman.

(Eingegangen am 7. Oktober 1911.)

In seiner neuesten Abhandlung¹⁾ weist Hr. Holleman darauf hin, daß nach ihm die *ortho*- und *para*-Orientierung auf eine Beschleunigung, die *meta*-Orientierung auf eine Verminderung der Substitutionsgeschwindigkeit zurückzuführen sei, sowie daß er bewiesen habe, daß der beschleunigende Einfluß auf die *ortho*- und *para*-Substitution beim Hydroxyl am größten, beim Methyl am kleinsten sei. Er läßt dabei unerwähnt, daß ich einige Jahre vor ihm die geeigneten Beweise bereits hierfür erbracht hatte²⁾, wobei ich davon absehe, daß ähnliche Anschauungen von weniger bestimmtem Charakter teilweise auch früher schon³⁾ entwickelt worden sind. Es ist dies jetzt das zweite Mal, daß ich zu einer Reklamation hierüber mich veranlaßt sehe, nachdem ich schon das erste Mal (a. a. O.) zu zeigen vermocht hatte, daß meine diesbezüglichen Feststellungen Hrn. Holleman durchaus bekannt gewesen sind.

Weiterhin hat er kürzlich⁴⁾ seine frühere Ansicht, daß eine von ihm so genannte »indirekte« Substitution ausschließlich in *ortho*- oder *para*-Stellung erfolge, als irrig erklärt, ohne darauf zu verweisen, daß ich die Unrichtigkeit dieser Ansicht schon in meiner damaligen Reklamation dargetan hatte unter Hinweis auf einen Fall, wo eine solche Substitution glatt in *meta*-Stellung erfolgt.

Ebenso hat er gleichzeitig seine Ansicht über den Grund, warum die Aminogruppe in konzentrierter Schwefelsäure eine starke *meta*-Orientierung äußert, zugunsten einer Auffassung geändert, die jetzt mit der meinigen⁵⁾ in hohem Grade verwandt ist, ohne daß er hierauf bei seinen Erörterungen hingewiesen hätte.

¹⁾ Holleman und Caland, B. 44, 2516 [1911].

²⁾ Vergl. J. pr. [2] 82, 464, 469 [1910].

³⁾ Lellmann, Prinzipien der organ. Synthese. Berlin 1887 (Oppenheim). — Kehrmann, B. 23, 132 [1890].

⁴⁾ B. 44, 725 [1911]

⁵⁾ Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, S. 24. Leipzig 1909 (Joh. Ambr. Barth).

Da Hr. Holleman meine damalige Reklamation, in der ich gleichzeitig seine scharfen Angriffe gegen mich zurückgewiesen hatte, in seinen folgenden Publikationen nicht im mindesten beachtet hat, so stelle ich hier ausdrücklich fest, daß die Anschauungen des Hrn. Holleman über das Substitutionsproblem in den Hauptpunkten mit meinen, von ihm als ganz »aussichtslos« bezeichneten Darlegungen nun allmählich so ziemlich übereinstimmen. Meine Darlegungen sind aber die älteren, und zudem fassen sie das Thema weiter. Vor Erscheinen meiner ersten diesbezüglichen Publikation¹⁾ hatte Hr. Holleman jedenfalls einen anderen Weg zur Lösung des Problems eingeschlagen als heute, und über diesen Weg hatte ich die Vermutung geäußert²⁾, daß er wohl kaum zu allgemeineren Schlußfolgerungen werde führen können. In der Tat ist dies auch durch seine eigenen Befunde³⁾ später vollauf bestätigt worden.

Stuttgart, Institut für Elektrochemie und technische Chemie an der Königl. Technischen Hochschule.

424. P. Sabatier:

Bemerkung zu meinem Vortrag vom 13. Mai 1911 über: »Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse«⁴⁾.

(Eingegangen am 25. Oktober 1911.)

Gewisse Stellen meines Vortrages könnten, wie ich gehört habe, betreffs des Anteils von Hrn. Senderens an den von mir geschilderten Methoden eine Auslegung erfahren, die dem von mir beabsichtigten Sinn durchaus entgegengesetzt ist. Ich lege Wert darauf zu erklären, daß es mir durchaus fern gelegen hat, die wohlbekannten Verdienste des Hrn. Senderens an der Entdeckung der katalytischen Hydrogenisations- und Deshydrogenisations-Methoden in meinem Laboratorium zu verkleinern. Diese sind — wie es auch durch die allgemein gebräuchliche Bezeichnung »Verfahren Sabatier-Senderens« zum Ausdruck kommt — von uns in gemeinsamer Tätigkeit ausgearbeitet.

Berichtigung.

Jahrg. 44, Heft 13, S. 2712, ist die Fußnote zu streichen.

¹⁾ J. pr. [2] 75, 1 [1907].

²⁾ S. 6 und 16 meines Buches.

³⁾ Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 480 ff. Leipzig 1910 (Veith & Co.).

⁴⁾ B. 44, 1984 [1911].

Sitzung vom 13. November 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der letzten Sitzung hält der Vorsitzende folgende Ansprache:

»Am 26. Oktober verstarb plötzlich auf der Durchreise durch Berlin der Professor der Arzneimittellehre in Königsberg, Geheimrat Dr.

MAX JAFFÉ

im eben vollendeten 70. Lebensjahre. Seit 1874, wo er unserer Gesellschaft beitrug, hat er bis noch vor wenigen Jahren wertvolle physiologisch-chemische Arbeiten in unseren Berichten veröffentlicht. Jaffé ist am 25. Juli 1842 zu Grünberg in Schlesien geboren, studierte anfangs der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts in Berlin Medizin und wurde nach beendetem Studium 1865 Assistenzarzt an der unter E. Leydens Leitung stehenden medizinischen Klinik in Königsberg i. Pr. Seiner medizinischen Ausbildung ließ Jaffé eine ebenso gründliche physiologisch-chemische folgen. Eine Anzahl Arbeiten auf letzterem Gebiet über die Gallen- und Harn-Farbstoffe trugen ihm 1873 das Ordinariat für Pharmakologie an der Universität Königsberg, sowie die Leitung des zugehörigen Laboratoriums ein, welche Stellung er bis zu seinem Lebensende innehatte.

Seine chemischen Untersuchungen beschäftigten sich sämtlich mit den Stoffwechselprodukten, welche im Organismus des Menschen und verschiedener Tiergattungen (Hunden, Kaninchen, Hühnern) nach dem Genuß bestimmter chemischer Verbindungen im Harn oder den Exkrementen auftreten. Vieles auf diesem Gebiet jetzt Feststehendes verdanken wir seinen Arbeiten. Dabei wurden nicht allein Vorgänge der Oxydation, der Glykokoll- und Cystein-Bildung aufgefunden, sondern auch viele neue Verbindungen entdeckt, die Jaffé immer aufs weitgehendste chemisch untersuchte und oft bis in die Einzelheiten der Konstitution erforschte. So fand er beim Verfüttern von *p*-Nitrotoluol an Hunde in deren Harn Nitrohippursäure in der Form ihres Harnstoffsalzes auf; als Folgewirkung langer *p*-Nitrotoluol-Fütterung trat

bei einem einzelnen Individuum eine neue Säure, die Urocaninsäure, die Carbonsäure des noch nicht ganz aufgeklärten Urocanins, auf. Bei Furfurol-Fütterung von Hunden und Kaninchen stellte er mit seinem Schüler H. Levi das Auftreten von Brenzschleimsäure und einer neuen Substanz, der Pyromykursäure, fest, welche sich ihnen als das Glykokollderivat der Brenzschleimsäure erwies. Auch α -Thiophen-carbonsäure wurde im Säugetierorganismus in das Glykokollderivat, die Thiophenursäure, übergeführt. Bei Verfütterung von Chlor- und Brombenzol an dieselbe Tiergattung fand er schwefelhaltige Substanzen auf, von denen die bromhaltige fast gleichzeitig von Baumann und Preuß entdeckte und von diesen als Bromphenylmercaptursäure — ein Cysteinderivat — erkannt wurde. Die Rubazonsäure, welche Jaffé im Hundeharn nach Pyramidon-Genuß entdeckte, mag hier noch kurz erwähnt werden.

Ganz andere Resultate liefern die Verfütterungsversuche zum Teil derselben chemischen Substanzen bei Hühnern. Hier fand Jaffé die wichtige Tatsache, daß Hühner in der Nahrung zugeführten Harnstoff als Harnsäure ausscheiden, und demgemäß auch stickstoffhaltige Nahrung in diese Form umwandeln. Bei Benzoessäure-Fütterung ergaben Hühner Jaffé eine Säure, die er Ornithursäure genannt hat, und deren Spaltungsprodukt, das Ornithin, er gleichfalls entdeckt hat. Die vorgenannte Säure ist Dibenzoyl-ornithin. Eine analoge Substanz geben Hühner auch beim Verfüttern von Furfurol neben Schleimsäure, nämlich die von M. Jaffé und R. Cohn als Pyromucinornithursäure bezeichnete Verbindung, welche das Furoylderivat des Ornithins ist. Das Ornithin spielt also im Durchgang aromatischer Säuren durch den Hühnerorganismus dieselbe wichtige Rolle wie das Glykokoll in dem gleichen Vorgang beim Säugetier. Wie das Glykokoll, so ist das Ornithin heute zu erhöhter Bedeutung gelangt, seitdem E. Schulze und Winterstein es als Spaltungsprodukt des Arginins erkannten und es damit in einfache Beziehungen zu dem Protamin Kossels brachten. Jaffé vermutete schon, daß Ornithin Diamido-baldriansäure sei, und sein Assistent Ellinger bewies dies durch Spaltung des Ornithins mittels Fäulnisbakterien in 1.4-Tetramethyldiamin und Kohlensäure. Emil Fischer hat dann das Ornithin als der erste, zunächst in der racemischen Form, synthetisch dargestellt; auch die Zerlegung in die optischen Antipoden ist z. Z. bereits erfolgt. Die Verbindung gehört heute zu den wichtigen Abbauprodukten der Proteine«.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Hierauf begrüßt der Vorsitzende Hrn. Prof. Dr. F. Haber (bisher Karlsruhe), der zum ersten Male als einheimisches Mitglied der Sitzung beiwohnt.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

- | | |
|---------------------------------------|--|
| Frl. Matissen, S., Zürich; | Hr. Dormaar, Dr. J. M. M.,
Weltevreden; |
| Hr. Endle, R., Eggenstein; | |
| » Hesse, E., Karlsruhe; | » Valetton, A. M., Utrecht; |
| » Sander, A., München; | » Brewster, J. F., Berlin; |
| » Lebedew, Dr. A. von, Paris; | » Spack, Dr. W., Odessa; |
| » Maron, Dr. D., Genf; | » Rapaport, M., Halensee; |
| » Lichtenberg, O., Wolfen-
büttel; | » Felje, Aug., Hannover; |
| » Bitterich, Dr. W., Mann-
heim; | » Fischer, H. O. L., Jena; |
| | » Dudley, H. W., Berlin. |

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

- Hr. Burgdorf, Dr. C., Société anonyme des produits Fréd.
Bayer & Cie., Flers par Croix (durch A. Blank und
C. Hagemann);
- » Fritsch, Rich., Rämistr. 7, Zürich I (durch A. Werner
und P. Pfeiffer);
- » Zühl, Dr., Chem. Werke vorm. Dr. Heinr. Byk, Oranien-
burg (durch S. Litthauer und F. L. Schmidt);
- » King, Victor L., Huttenstr. 52, Zürich IV } (durch A.
» Mc Cutcheon, Th. P., Hotel Baur au } Werner und
Lac., Zürich I } P. Pfeiffer);
- » Gutmann, Dr. S., Elberfelderstr. 29, Berlin NW. (durch
W. Löb und B. Lepsius);
- » Strohmer, K. K. Reg.-Rat Fr., Elisabethstr. 18, Wien (durch
A. Herzfeld und M. Delbrück);
- » Fränkl, Egon, Kaiserallee 207, Berlin W.
- » Junghans, Walter, Goethestr. 66, Charlotten-
burg
- » Klingenberg, K. Ludw., Kirchstr. 37, Char-
lottenburg
- » Vischer, Th., Cauerstr. 6, Charlottenburg
- » Chakravarti, D., Englischestr. 26, Char-
lottenburg
- » Sane, Dr. S. M., Fraunhoferstr. 13, Charlotten-
burg
- » Kertess, Paul, Cauerstr. 6, Charlottenburg
- » Wagner, Hans, Blücherstr. 7 pt. I.,
- » Stadler, Georg, Preußerstr. 24 I,
- » Hagedorn, Max, Forstweg 39,
- » Berger, H., Lornsenstr. 41,
- » Materne, Rich., Düsternbrookerweg 68,

(durch
O. N. Witt
und F.
Ullmann);

Kiel
(durch C.
Harries
und O.
Mumm);

- Hr. Peters, Dr. G., Chemisches Institut, Greifswald
 » Hilliger, Erwin, Carlsplatz 19, Greifswald
 » Pohl, Paul, Langestr. 7, Greifswald
 » Hahn, Otto, Langestr. 18, Greifswald
 » Hinterseber, Rob., Imst, Tirol
 » Murawski, Dr. W., Hunnenstr. 9, Greifswald
 » Böcker, Dr. Erich, Simsonstr. 6, Leipzig (durch B. Lepsius und H. Jost);
- Frl. Fürst, Rosa, Plattenstr. 48, Zürich (durch A. Werner und P. Pfeiffer);
- Hr. Wilhelm, A., Degenfeldstr. 13 III,
 » Stürmer, E., Kornblumenstr. 6 II,
 » Krank, H., Sophienstr. 89 II,
 » Meyer, W. A., Degenfeldstr. 1,
 » Dziechcinsky, S. von, Karl-
 Wilhelm-Str. 24,
 » Budkewicz, Dr. E. von, Puschkinskaja 29, Charkow (durch B. Lepsius und H. Jost);
- (durch K. Auwers und Th. Posner);
- Karlsruhe
(durch A. Skita und H. Bunte);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Weigert, Fr., Die chemischen Wirkungen des Lichts. Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. (Ahrens-Herz). Band XVII. Heft 6—8. Stuttgart 1911.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 3. Auflage. 23. Lieferung. Leipzig und Hamburg 1911.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 33. Braunschweig 1911.
26. Fehling, H. v., Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Haesslermann. Lieferung 110. Braunschweig 1911.
1830. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. 146. Lieferung. Herausgegeben von C. Friedheim† und F. Peters. Heidelberg 1911.
2062. Graebe, C., Untersuchungen über Chinone. Herausgegeben von H. Decker. Leipzig 1911.
2063. Classen, A., Theorie und Praxis der Maßanalyse. Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Leipzig 1912.
2064. Rosetti, G., Plictho de Larte de Tentori, Venetia 1540. Torino 1911.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

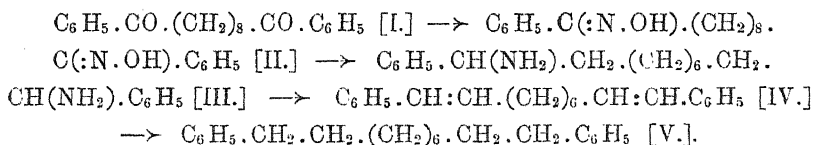
Mitteilungen.

425. W. Borsche und J. Wollemann: Über 1.10-Diphenyl-decan und ein Verfahren zur Darstellung ω, ω' -diarylierter Fettkohlenwasserstoffe.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Sebacinsäurechlorid, $\text{COCl} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COCl}$, läßt sich, wie zuerst Auger beobachtet hat¹⁾, mit Benzol zu einem 1.10-Diketon, dem Diphenyl-decandion, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vereinigen, in dem zwei aromatische Reste durch eine normale Kette von zehn Kohlenstoffatomen mit einander verknüpft sind. Der dieser Verbindung zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, das 1.10-Diphenyl-*n*-decan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist aber bisher ebenso wenig bekannt, wie die übrigen ω, ω' -Diphenyl-paraffine mit mehr als vier Methylengruppen. Wir haben nun gefunden, daß man ihn bequem und in guter Ausbeute erhält, wenn man 1.10-Diphenyl-decandiondioxim zum Diamin reduziert, dieses durch trockne Destillation seines Phosphates in das Diäthylen verwandelt und letzteres nach der Paalschen Methode in die gesättigte Verbindung überführt:



Sebacinsäurechlorid und 1.10-Diphenyl-decan-1.10-dion.

Auger hat zur Darstellung des Sebacylchlorids Phosphorpentachlorid auf Sebacinsäure einwirken lassen. Wir zogen nach einigen orientierenden Versuchen vor, das Trichlorid zu benutzen und verfahren nach folgender Vorschrift:

30 g Sebacinsäure werden mit 28 g Phosphortrichlorid gelinde erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Dann gießt man von der phosphorigen Säure ab, entfernt die okkludierte Salzsäure durch vorsichtige Wärmezufuhr im Vakuum und destilliert schließlich das Reaktionsprodukt unter möglichst geringem Druck. Sdp.₁₆ 182°, Ausbeute etwa 26 g.

20 g davon wurden mit 80 ccm Benzol verdünnt und im Lauf einer Viertelstunde mit 24 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid ver-

¹⁾ A. ch. [6] 22, 361 [1891].

setzt. Als die erste, sehr stürmische Reaktion vorüber war, wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und das unverbrauchte Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der kaum gefärbte, krystallinische Destillationsrückstand gab an verdünnte, warme Sodalösung 5 g ω -Benzoyl-nonylsäure, $C_6H_5.CO.(CH_2)_9.CO_2H$, ab; sie krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt wir etwas höher als Auger, bei 85–86°, fanden.

0.1574 g Sbst.: 0.4217 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$C_{16}H_{22}O_3$. Ber. C 73.28, H 8.40.

Gef. » 73.08, » 8.64.

Das ungelöst zurückbleibende Diphenyl-diketodecan erhielten wir aus verdünntem Alkohol in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 91–92°; Ausbeute 16 g.

0.1469 g Sbst.: 0.4432 g CO_2 , 0.1087 g H_2O .

$C_{22}H_{26}O_2$. Ber. C 81.99, H 8.07.

Gef. » 82.26, » 8.28.

1.10-Diphenyl-1.10-dioximido-decan [II].

Eine abgewogene Menge des Diketons wird in warmem Alkohol gelöst und mit den gleichen Quanten Hydroxylamin-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und Natriumcarbonat einige Stunden gekocht. Dann fällt man mit Wasser und reinigt durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Das Dioxim bildet gelblichweiße Krystalle vom Schmp. 120–121°. Es scheint sich bei längerem Aufbewahren allmählich zu zersetzen.

0.1677 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{22}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 7.97. Gef. N 8.05.

1.10-Diphenyl-1.10-diamido-decan [III].

15 g Oxim werden in 375 ccm siedendem, wasserfreiem Alkohol gelöst und durch 25 g Natrium reduziert. Dann neutralisiert man mit Salzsäure, bläst den Alkohol ab, filtriert und entzieht dem mit Alkali übersättigten Filtrat das Diamin durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt es als zähflüssiges, farbloses Öl von charakteristischem Basengeruch zurück, das unter 18 mm um 260° siedet und sich bei Luftzutritt durch Kohlensäure-Absorption schnell verändert. Es wurde durch sein Dibenzooat und den Diharnstoff charakterisiert und in dieser Form auch zur Analyse gebracht.

Diphenyl-diamido-decan-dibenzooat scheidet sich mit salzsaurem Pyridin zusammen aus, wenn man eine Lösung der Base in der zehnfachen

Menge Pyridin mit 2 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es ein weißes, bei 198—199° schmelzendes Pulver.

0.1054 g Subst.: 0.3140 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₃₆H₄₀O₂N₂. Ber. C 81.14, H 7.57.

Gef. » 81.25, » 7.58.

Diphenyl-dicarbamido-decan wird bei der Umsetzung von Diphenyl-diamido-decan-chlorhydrat mit Kaliumcyanat zunächst in Form eines zähen Harzes erhalten, läßt sich aber durch wiederholtes Umlösen aus verdünntem Alkohol in ein weißes Pulver mikroskopisch kleiner Nadelchen verwandeln. Das analysierte Präparat schmolz bei 183—184°.

1.10-Diphenyl-1.9-dekadien [IV.].

Als Ausgangsmaterial für diesen Kohlenwasserstoff dient zweckmäßig das rohe Diphenyl-diamino-decan in der Form, wie man es beim Abdestillieren des Äthers bekommt. Man neutralisiert es in einem Destillierkolben mit angeschmolzener Vorlage mit wäßriger Phosphorsäure, dampft unter vermindertem Druck ein und unterwirft den Rückstand unter denselben Bedingungen der Destillation. Die entweichenden Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einem farblosen Öl, das beim Erkalten größtenteils in langen Nadeln erstarrt. Durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl möglichst befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig weiter gereinigt, schmelzen sie bei 53°.

0.1487 g Subst.: 0.4951 g CO₂, 0.1210 g H₂O.

C₂₂H₂₆. Ber. C 90.97, H 9.03.

Gef. » 90.81, » 9.10.

In trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, addiert Diphenyl-dekadien glatt 2 Mol. Brom. Das resultierende 1.10-Diphenyl-1.2.9.10-tetrabrom-decan, C₆H₅.CHBr.CHBr.(CH₂)₆.CHBr.CHBr.C₆H₅, bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischer Form zurück. Es wird durch Auskochen mit Äther von öligen Beimengungen befreit und aus Alkohol, in dem es auch bei Siedetemperatur nur mäßig löslich ist, umkrystallisiert. Es setzt sich daraus als weißes Krystallmehl ab und schmilzt in diesem Zustande bei 164—165°.

0.1678 g Subst.: 0.2079 g AgBr.

C₂₂H₂₆Br₄. Ber. Br 52.43. Gef. Br 52.72.

Dasselbe Tetrabromid wird auch, freilich in sehr viel schlechterer Ausbeute, erhalten, wenn man 1.10-Diphenyl-1.10-dioxy-decan mit der doppelten Menge frisch geschmolzenen Chlorzinks erhitzt und das überdestillierende Öl, das nur zum kleineren Teil erstarrt, in Schwefelkohlenstoff mit Brom zusammenbringt, bis dessen Farbe bestehen bleibt. Das bisher noch nicht beschriebene 1.10-Diphenyl-

1.10-dioxy-decan, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_8 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, gewannen wir durch Reduktion von Diphenyl-decandion mit Natrium und Alkohol. Es krystallisiert aus Ligroin in weißen, verfilzten Nadelchen und verflüssigt sich bei $70-72^\circ$.

0.1644 g Sbst.: 0.4880 g CO_2 , 0.1353 g H_2O .

$C_{23}H_{30}O_2$. Ber. C 80.93, H 9.27.

Gef. » 80.96, » 9.21.

1.10-Diphenyl-*n*-decan [V.].

Diphenyl-dekadien wird in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz einiger Hundertstel Gramm kolloidalen Palladiums mit Wasserstoff geschüttelt; es absorbiert ihn rapide, bis es 2 Mol. davon aufgenommen hat. Das Reduktionsprodukt siedet unter 12 mm Druck bei 234° ; es ist ein wasserhelles Öl von schwachem Geruch, aber starkem Lichtbrechungsvermögen, das bei niedriger Temperatur zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Ihren Schmelzpunkt beobachteten wir bei $16-17^\circ$.

0.1652 g Sbst.: 0.5421 g CO_2 , 0.1514 g H_2O .

$C_{22}H_{30}$. Ber. C 89.73, H 10.27.

Gef. » 89.50, » 10.25.

Wir sind damit beschäftigt, auf ähnlichem Wege noch einige andere ω, ω' -diarylierte Fettkohlenwasserstoffe darzustellen, und hoffen, über den Erfolg unserer Versuche bald Näheres mitteilen zu können.

426. Fritz Eisenlohr:

Über die Spektrochemie von Nebenvalenzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

In einer Abhandlung über die Spektrochemie der Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, hatten Auwers und Eisenlohr¹⁾ dargelegt, daß in der vorhandenen Literatur nach Sichtung des Materials keinerlei Anhalt dafür besteht, daß gemeinhin in Körpern ohne eine konjugierte Lagerung von doppelten und dreifachen Bindungen im Molekül optische Exaltationen auftreten. Als einzige Ausnahmen wurden die Fälle des Dreiringes, der semicyclischen Doppelbindung und untergeordnet des Vierrings angeführt.

¹⁾ B. 43, 810 [1910].

Als das Gebiet der optischen Untersuchung erweitert und stickstoffhaltige Substanzen hinzugezogen wurden — es geschah dies zum Zwecke der Aufstellung neuer Stickstoffkonstanten für Refraktion und Dispersion — mußte offensichtlich jene frühere Beschränkung für die Klasse der kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Körper fallen gelassen werden. Schon vorher hatte sich bei der Neuauftellung des ersten Teiles der Atomrefraktionen¹⁾ im Falle der Säurechloride eine regelmäßige Exaltation als Einzelfall bemerkbar gemacht, wo ebenfalls nicht die Bedingung eines Systemes aus konjugierten Doppelbindungen zutraf. Auf die Tatsache, daß dem Chlor in den Säurechloriden ein etwas erhöhter Wert gegenüber dem Chlor in anderen Chloriden zukommt, hatte übrigens schon Brühl²⁾ aufmerksam gemacht, ebenso wie ihm in der Gruppe von stickstoffhaltigen Körpern eine ganze Reihe von derartigen Erscheinungen aufgefallen war, ohne daß er jedoch diese hervorstechende Eigenschaft weiter verfolgt oder im Zusammenhang aufzuklären versucht hätte.

Zwei Gesichtspunkte ließen mir diese Anomalien als besonders beachtenswert erscheinen:

Einmal die Möglichkeit, auf Grund zu erforschender Gesetzmäßigkeiten das Heer der von Brühl aufgestellten optischen Stickstoffkonstanten auf einige wenige Äquivalente beschränken zu können,

und zweitens die Aussicht, solche beim Stickstoff beobachteten optischen Anomalien mit anderen, in gewissen Beziehungen verwandten Elementen in Parallele zu stellen, ihre Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, und auch hier womöglich zahlenmäßige Normalwerte für derartige Exaltationen aufzustellen.

Die Atom-Äquivalente des Stickstoffs sollen demnächst an anderer Stelle als Fortsetzung der genannten ersten Arbeit veröffentlicht werden. Hier nur soviel davon, daß es unter Einhaltung der in der ersten Arbeit gegebenen Gesichtspunkte gelungen ist, die Zahl der 35 Arten von Stickstoff-Konstanten nun auf fünferlei Äquivalente einzuschränken.

An dieser Stelle soll in aller Kürze auf den zweiten Gesichtspunkt eingegangen werden: auf das Auftreten optischer Anomalien in Verbindungen mit Stickstoff und verwandten Elementen, bei denen das Auftreten der Exaltationen nicht oder nicht allein auf ein konjugiertes System von Doppelbindungen zurückzuführen ist. Wie weiter zu zeigen ist, stehen diese Fragen in gewissem Zusammenhang mit der optischen Depression, deren Auftreten nach den Ergebnissen dieser Arbeit zu erweitern ist.

¹⁾ Ph. Ch. 75, 585 [1910].

²⁾ B. 40, 1153 [1907].

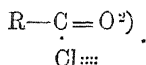
Folgende Tatsachen haben sich im Laufe dieser Untersuchung herausgestellt, welche im Anschluß an ihre Betonung mit einigen Beispielen belegt werden sollen:

I. Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verbindung treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor. Als Träger dieser Eigenschaft sind offenbar die »Nebenvalenzen« des nicht völlig abgesättigten Elementes anzusehen.

Hierbei ist eine Abstufung in der Wirkung dieser gegenüber Doppelbindungen konjugierten Nebenvalenzen bemerkbar, je nach dem Grade, in dem die Elemente mehr oder minder abgesättigt sind.

Von bisher herangezogenen Elementen gehören hierher der einfach gebundene Sauerstoff, die Halogene, der Stickstoff, der Phosphor und der Schwefel, das sind also (mit Ausnahme von Brom und Jod) alles solche Elemente, für welche die Aufstellung einer einzigen Refraktions- und Dispersionskonstante seinerzeit nicht ausreichte¹⁾.

Es wird sich empfehlen, für eine solche Art von Konjugation, soweit diese zu betonen ist, eine sie ausdrückende Schreibweise zu wählen, als welche z. B. für Säurechloride die folgende vorgeschlagen werden soll:



II. Die Gruppe dieser Elemente mit wirksamen Nebenvalenzen zeigt deutliche Unterabteilungen, je nach dem Grade des Absättigungszustandes. Während Stickstoff, Phosphor und Schwefel in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung beträchtliche Exaltationen in allen Fällen aufweisen, ist dies für die Gruppe der Halogene nur teilweise der Fall. Merkwürdigerweise entspricht der Kombination

$\text{R}-\text{C}=\text{O}$
 $\text{Cl}:::$ eine Exaltation, während dem analog gebauten System

$\text{R}-\text{C}=\text{C}$
 $\text{Cl}:::$ optisch normale Werte zukommen. Der einfach gebundene Sauerstoff scheint eine Zwischenstellung zwischen beiden genannten Gruppen einzunehmen.

Über die Abstufung der Stärke der wirksamen Nebenvalenzen ergibt sich aus Tabelle I ein Bild.

¹⁾ Säurebromide und Säurejodide sind noch nicht optisch untersucht worden; eine Analogie mit den Säurechloriden ist bestimmt vorauszusehen.

²⁾ Angewandt ist diese Schreibweise bereits in dem Refraktometrischen Hilfsbuch von Roth und Eisenlohr. Vergl. S. 83.

Tabelle 1.

		$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ o/o	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\nu$ o/o	Beobachter und Literatur
Anilin	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{NH}_2 \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	+0.86 +0.86	+0.91 +0.92	+ 34 + 35	+ 33 + 36	Brühl, Ph. Ch. 16, 216 [1895] Perkin, Soc. 61, 287 [1892]
Thiophenol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{SH} \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	+0.85	+0.37	+ 21	+ 20	Eisenlohr
Anisol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{O}.\text{CH}_3 \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	+0.37 +0.39	— +0.40	+ 15 + 16	— + 18	Eykman, R. 12, 1 [1893] Nasini und Bernheimer, G. 15, 84.
Phenol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{OH} \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	+0.16 +0.12	— +0.13	+ 15 + 14	— + 18	Eykman, R. 12, 177 [1893] Eisenlohr
Chlorbenzol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{Cl} \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	-0.02 -0.02	-0.03 -0.02	+ 7 + 9	+ 11 + 12	Brühl, A. 200, 187 [1879] Perkin, l. c.
Brombenzol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{Br} \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	-0.01 -0.02	-0.03 -0.03	+ 8 + 8	+ 9 + 9	Brühl, l. c. Perkin, l. c.
Jodbenzol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{J} \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	± 0.00	+0.01	+ 8	+ 9	Perkin, l. c.
zum Ver- gleich: Toluol	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}.\text{CH}_3 \\ \text{C} > \text{C} \\ \vdots \end{array}$	+0.12	+0.15	+ 9	+ 13	Landolt und Jahn, Ph. Ch. 10, 303 [1892]

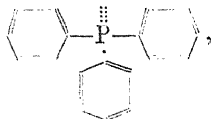
Ausführungen zu Tabelle I.

I. In allen Fällen liegt eine einfache Konjugation zwischen einer Äthylenbindung und Nebenvalezen vor, die durch eine zentrale Ringbindung gestört ist. Daß Störungen in demselben Richtungssinn wie in einer gewöhnlichen Konjugation wirken, also die Exaltation herabdrücken, wird im weiteren Verlaufe nachgewiesen werden.

II. Zum Vergleich sind die Werte für das Toluol als entsprechendes System beigesetzt. Wie schon an verschiedenen früheren Stellen betont wurde, liegt hier nicht mehr die völlig neutrale Konjugation des Benzolkerns vor, und infolgedessen finden wir bei diesem Vergleichskörper für Refraktion wie für Dispersion eine kleine, nicht beträchtliche optische Exaltation.

Von den aufgeführten Körpern wirkt entschieden am ungesättigsten der stickstoffhaltige, das Anilin mit Exaltationen für die Refraktion von ca. 0.9 Einheiten, für die Dispersion von ca. 35 %, Werte, die nahe an die Exaltationen des Styroltyps heranreichen ($E \Sigma \text{ Refr.} + 1.1$, $E \Sigma \text{ Disp.} + 45 \%$). Eingesetzt sind hierbei für das Stickstoffatom

die Konstanten für primären, aliphatischen Amido-Stickstoff¹⁾. Derartige Exaltationen läßt auch der entsprechende phosphorhaltige Körper, das Phenylphosphin, erwarten, doch wurde von der Untersuchung dieses an der Luft so überaus leicht zersetzlichen Körpers Abstand genommen, zumal phosphorhaltige Verbindungen für spektrochemische Zwecke kaum in Betracht kommen dürften. Daß jedoch ganz analoge Fälle vorliegen, geht aus einem Vergleich der Körper $P(C_2H_5)_3$ und $P(C_6H_5)_3$ hervor. Während Zecchini²⁾ aus dem ersteren Körper, dem Triäthylphosphin, als Refraktions-Äquivalent des Phosphors für den Strahl D 9.47 berechnet, ergibt sich für das Triphenylphosphin,



ca. 2 Einheiten auf Rechnung der Konjugationen zwischen Benzol-Doppelbindung und Nebenvalezen zu setzen wären.

Es waren auch gerade diese beiden Elemente, Stickstoff und Phosphor, deren aufgestellte³⁾ Atomrefraktionen die allergrößte Mannigfaltigkeit aufwiesen, so lange man noch nicht auf die hier betonten Verhältnisse einging.

Als Vertreter einer geschwefelten Verbindung zeigt die Tabelle die Daten des Thiophenols, dem zur Berechnung der theoretischen Werte das Mittel der aus 3 Mercaptanen ($C_2H_5.SH$, $C_4H_9.SH$, $C_6H_{11}.SH$) nach Bestimmungen von Nasini⁴⁾ berechneten Schwefeläquivalente zugrunde gelegt sind. Die einzelnen Äquivalente stimmen sehr gut unter einander überein, ihr Mittel beträgt für H_α 7.63, für D 7.69, für $H_\beta-H_\alpha$ 0.21, für $H_\gamma-H_\alpha$ 0.35.

Die in der Tabelle aufgeführten Exaltationen für Refraktion = ca. +0.35, für Dispersion = +20 % betonen deutlich eine vorhandene konjugierte Stellung.

Ähnlich hohe Überschüsse liefern Äther, deren Sauerstoffatom konjugiert zu einer Doppelbindung steht, für die Refraktion ca. +0.4, für die Dispersion ca. +17 %. Das sind, wenigstens für die Refraktion, bedeutend höhere Zahlenwerte als für entsprechende Verbindungen mit Hydroxyl-Sauerstoff; im Einklang damit steht auch

¹⁾ Aus Roth und Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, S. 128.

²⁾ Zecchini, R. A. L. [5] 1, II, 493 [1892]; 2, I, 31 [1893]; 2, II, 193 [1893].

³⁾ Für Stickstoff vergl. Zusammenstellung in den Tabellen von Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 264. Für Phosphor vergl. die Zusammenstellung von Rimbach in Graham-Ottos Lehrbuch, 1. Bd., 3. Abtlg., S. 630.

⁴⁾ Nasini, B. 25, 2878 [1892].

die Tatsache, daß die Refraktions- und Dispersions-Äquivalente für die ungesättigtere Form des Sauerstoffs, den Äther-Sauerstoff, sich höher berechnen als für den Hydroxyl-Sauerstoff. Die Werte für das Phenol, $E_{\text{Refr.}} = \text{ca.} +0.13$, für die Dispersion von ca. $+15\%$, decken sich annähernd mit denen des Toluols. Hier wie bei den folgenden Halogenen ist der Zustand des Nichtabgesättigtseins kein derartiger, daß er sich in dem Fall der einfachen, einmal zentralgestörten Konjugation zum Ausdruck bringt. Im Gegenteil ergeben die Halogene im Vergleich mit den Toluol-Werten für die Refraktion einen beinahe merklichen Minderertrag.

Zu untersuchen bleibt nun, in welchen Fällen auch die Verbindungen mit schwächer wirkenden Nebenvalenzen — das wären solche mit Hydroxyl-Sauerstoff sowie mit Halogenen — deutliche Exaltationen liefern. Es seien hier die halogenhaltigen Verbindungen — chlor- und bromhaltige sind bisher nur in den Bereich der Untersuchung gezogen — vorausgenommen. Als einer dieser Fälle wurden bereits die Säurechloride, $\begin{array}{c} \text{R.C:O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ erwähnt, denen gegenüber den Chloriden ein um 0.4 Einheiten für die Refraktion und 0.03 Einheiten (ca. 20 %) für die Dispersion höheres Äquivalent für Chlor zukommt.

Über zwei Körper vom Typ C:C.Hal liegen Untersuchungen von Carrara¹⁾ vor, der das Vinylbromid, $\text{CH}_2\text{:CH.Br}$ (I), und das nächst höhere Homologe, $\text{CH}_3\text{.CH:CH.Br}$ (II) optisch untersuchte. Beide Bestimmungen ergeben Minderbeträge der gefundenen Werte gegenüber den berechneten (I $E_{\Sigma} \text{Refr.} = -0.45$, $E_{\Sigma} \text{Disp.} = -8\%$; II $E_{\Sigma} \text{Refr.} = -0.35$, $E_{\Sigma} \text{Disp.} = -5\%$) an Stelle der erwarteten Exaltation. Ein Versuch, sorgfältig gereinigtes Vinylbromid auf Refraktion und Dispersion hin zu untersuchen, scheiterte an der sommerlichen Temperatur, bei der der niedrige Siedepunkt des Körpers ($16-17^\circ$) keinerlei zuverlässige Dichtebestimmung erzielen ließ. Die Untersuchung eines Körpers mit einem solchen ungestörten System mußte deshalb auf den Winter verschoben werden.

Von Brühl²⁾ liegt die optische Untersuchung eines Paares von Stereoisomeren, $\text{CH}_3\text{.CH:C} \begin{array}{c} | \\ \text{Br} \end{array}$, vor (gestört), des Monobrom-pseudobutylens und des Bromwasserstoff-dimethylacetylens. Beide liefern für Refraktion wie Dispersion normale Werte (für Refr. ca. -0.1 , für Disp. $\pm 0\%$). Auch hier also wie bei den Halogenbenzolen treten infolge Störung der Konjugation keine Exaltationen auf.

¹⁾ Carrara, G. 23, II, 1 [1893]. ²⁾ Brühl, Ph. Ch. 21, 385 [1896].

Bekannt war bereits durch die Untersuchungen Brühls¹⁾, daß dem entsprechenden stickstoffhaltigen Körper, dem β -Aminocrotonester, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{O}$, ganz außerordentlich hohe Exaltationen zukommen, und bereits Brühl sah darin die Folge der konjugierten Stellung des Stickstoffs zu einer bereits bestehenden Konjugation von Doppelbindungen (also gehäufte Konjugation). Die Höhe dieser Exaltationen wurde durch eine eigene Untersuchung eines frisch dargestellten Präparates bestätigt gefunden:

wogegen für ein einfach konjugiertes und entsprechend gestörtes System, $\text{C}:\text{C}:\text{C}=\text{O}$, für $E\Sigma\text{ Refr.} + 0.5$, für $E\Sigma\text{ Disp.} + 20\%$

Die nun in Angriff genommene entsprechende Chlor-Verbindung, der β -Chlor-crotonsäureester (*iso*) ergab derartig hohe Überschüsse nicht; immerhin macht sich durch die Wirkung der Nebenvalezen eine Steigerung der Exaltation gegenüber dem Vergleichssystem einfach konjugierter Doppelbindungen bemerkbar:

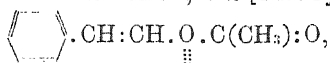
Das Halogen vermag also auch in dieser Art von gehäufte Konjugation (wo seine Wirkung einer Störung ausgesetzt ist) nur eine nicht sehr beträchtliche Steigerung der schon vorhandenen Exaltation zu bewirken.

¹⁾ Brühl, Ph. Ch. 16, 216 [1895].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 29 [1911].

³⁾ Knorr, B. 44, 1144 [1911].

gehäufte Konjugation zustande kommt, das [Phenyl-vinyl]-acetat¹⁾,





in dem die styrolartige Konjugation durch Vermittlung der Nebenvalenzen des Äther-Sauerstoffs mit diesen und der Carbonylbindung zu einer gehäuften Konjugation verbunden wird. Dieser fortlaufenden

Kette $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array} = \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{O}$ entsprechend, gehen die hier gefundenen

Exaltationen ein gutes Stück über die Normalwerte für den ungestörten Styroltypus hinaus.

Tabelle II.

	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$ %	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_z$ %
 ·CH:CH.R	+ 1.10	+ 1.15	+ 45	+ 45
 ·CH:CH.O.C:O CH ₃	+ 1.41	+ 1.50	+ 76	+ 73

Ganz besonders deutlich werden diese Verhältnisse bei einem Vergleich eines Körperpaares, wo einmal das ungesättigte Element in fortlaufender Konjugation zu zwei schon konjugierten Doppelbindungen steht, das andere Mal zu ihnen in gekreuzter Konjugationsstellung. Diese Verhältnisse wurden bei den α - und β -Chlorcrotonsäureestern untersucht, worüber die folgende Zusammenstellung Aufklärung gibt:

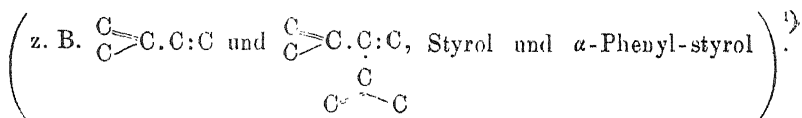
Tabelle III.

	$E_{\Sigma z}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma \beta} - \Sigma z$ %	$E_{\Sigma \gamma} - \Sigma z$ %
$\text{Cl} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{O} \cdot$ $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5 \quad (\text{iso})$	+ 0.55	+ 0.59	+ 30	+ 31
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} : \text{O}$ $\quad \quad \quad \text{Cl} \vdots \quad \text{OCH}_3$	+ 0.09	+ 0.10	+ 13	+ 16
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C} \text{---} \text{C} : \text{O}$ $\quad \quad \quad \text{Cl} \vdots \quad \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.16	+ 0.17	+ 17	+ 18

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 83, 100 [1910].

2) Ungefähr gleichzeitig angestellte Untersuchungen von Auwers und Schmidt ergaben für alle drei Körper beinahe identische Zahlen. Auch die Werte für den β -Chlor-crotonester stimmten sehr nahe mit denen des hier verzeichneten Isoesters überein.

Für solche Systeme mit gekreuzter Konjugation, an der Nebenvalenzen eines nicht abgesättigten Elementes beteiligt sind, verzeichnet sich demnach gegenüber dem einfach konjugierten, nur einmal gestörten System $\left(\begin{array}{c} \text{CH:C} \cdots \text{C:O} \\ \text{Cl} \cdots \text{OR} \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} \text{CH:CH.C:O} \\ \text{OR} \end{array} \right)$ eine recht beträchtliche Schwächung der Exaltation (Refraktion um ca. 75 %, Dispersion um 50 % der ursprünglichen Werte). Wir sehen demnach die optische Wirkung dieser Art von gehäufter Konjugation sich anders äußern als bei einer gehäuften, nur aus Doppelbindungen bestehenden Konjugation. In diesem zweiten Falle pflegt die Exaltation der einfachen ungestörten Konjugation nach Eintritt einer zweiten Konjugation in die erste sich auf derselben Höhe zu halten:



Daß wirklich im Falle des α -Chlor-crotonesters die Nebenvalenzen des Chloratoms als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation, und nicht etwa einfach als störender Substituent von der Wirkung einer Seitenkette in Aktion tritt, ergibt die Nebeneinanderstellung der Zahlen entsprechender Systeme²⁾.

Tabelle IV.

	E Σ Refr.	E Σ Disp. %
$\begin{array}{c} \text{CH:CH.C:O} \\ \text{OR} \end{array}$	+ 0.80	30
$\begin{array}{c} \text{CH:C-C:O} \\ \text{R OR} \end{array}$	+ 0.50	20
$\begin{array}{c} \text{CH:C} \cdots \text{C:O} \\ \text{Cl} \cdots \text{OR} \end{array}$	+ 0.13	+ 16

Hier ist wohl die geeignete Stelle, um auf einen Punkt einzugehen, der bisher mit Absicht völlig aus dem Spiel blieb: in jeder

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 58 [1911].

²⁾ loc. cit. S. 29.

konjugierten Säure und in deren Ester liegt ebenfalls ein derartig gekreuzt konjugiertes System in der Carboxyl- bzw. Alkoxyl-Gruppe $\text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$ und $\text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$ vor. Darauf ist es auch zurückzuführen, wenn in den genannten früheren spektrochemischen Arbeiten diese beiden Gruppen als besonders stark störende Substituenten hervorgehoben wurden.

In der Tat wären hiernach im α -Chlor-crotonsäureester zwei solche getrennten Konjugationen mit beteiligten Nebenvalenzen vorhanden, und durch deren vereinigte Wirkung wäre im System $\text{CH}:\text{C} \text{---} \text{C}:\text{O}$ eine derartige Schwächung der Exaltation erzielt.

Auf derartige Wirkungen der Alkoxylgruppe sind wohl auch einige Fälle zurückzuführen, die besonderes Kopferbrechen erregten, wie die äußerst geringe Exaltation des 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1.3-carbonsäuremethylesters-2 und der Ester der Fumar- und Malein-Reihe (bei welcher letzteren die fortlaufende gehäufte Konjugation der Doppelbindungen durch eine solche mit den Nebenvalenzen zweier Äther-Sauerstoffe gekreuzt wird).

Tabelle V.


	E Σ Refr.	E Σ Disp. %
$ \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \text{---} \text{C}:\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \quad \text{---} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} $	+ 0.05	+ 12
$ \begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \end{array} $	+ 0.55	+ 20
$ \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{C} = \text{O} \quad \text{O} = \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{R} \end{array} $	+ 0.30	+ 13

Besonders deutlich wären wohl diese Verhältnisse wegen des großen zahlenmäßigen Einflusses der Stärke der Nebenvalenzen beim

Vergleich des α - und β -Amino-crotonesters geworden; bedauerlicherweise wurde jedoch bei wiederholten Versuchen, den α -Ester darzustellen, kein Resultat erzielt.

Verhalten der Konjugationen aus Doppelbindungen und Nebenvaleizen gegenüber Störungen.

Bereits mehrfach vorausgenommen wurde, daß Störungen konjugierter Systeme aus Doppelbindungen und Nebenvaleizen im allgemeinen in demselben Sinne wie eine gewöhnliche Konjugation aus Doppelbindungen beeinflussen. Doch tritt hier eine Sondererscheinung, wie wir sehen werden, auf: die Tatsache, daß mehrfache Störung eine Konjugation aus Doppelbindungen und Nebenvaleizen bis zur absoluten Depression beeinflussen kann.

Die bisher betrachteten Fälle gehören meist schon einmal gestörten Systemen an (z. B. , $\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ u. s. f.) und zeigen demgemäß schon verminderte Exaltationen, hauptsächlich in der Refraktion, weniger in der Dispersion beeinflusst.

Untersucht wurde z. B. im Vergleich zum β -Amino-crotonester, die zugehörige α -Äthyl-Verbindung, also ein Paar in der Reihe der gehäuften Konjugationen:

Tabelle VI.

	$E \Sigma_i$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ o/o	$F \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ o/o
$\text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{O}$ $\text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 1.98	+ 2.11	+ 102	+ 122
$\text{NH}_2 \cdot \text{C} = \text{C} - \text{C} : \text{O}$ $\text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 0.69	+ 0.81	+ 91	—

Vergleichsreihen über derartige Verhältnisse bei einem konjugierten System finden wir in den Reihen der Säureamide und Carbaminsäureester bei Brühl¹⁾ und O. Schmidt²⁾ (siehe Tabelle VII, S. 3200 und 3201).

¹⁾ Ph. Ch. 16, 193 [1895].

²⁾ Ph. Ch. 58, 513 [1907].

Die folgende kleine Tabelle soll die Mittelwerte aus Tabelle VII aufführen, im Anschluß an sie sollen die Gruppen diskutiert werden.

Tabelle VIII.

Nr.		EM _α	EM _D	EM _γ —M _α
1	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \cdot \text{C}:\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+ 0.37	+ 0.36	+ 0.06
2	$\begin{array}{c} \text{:NH} \cdot \text{C}:\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	+ 0.24	+ 0.24	+ 0.04
3	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \cdot \text{C}:\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	+ 0.21	—	+ 0.02
4	$\begin{array}{c} \text{:N} \text{---} \text{C}:\text{O} \\ / \quad \backslash \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	— 0.16	— 0.18	— 0.01
5	$\begin{array}{c} \text{:N} \text{---} \text{C}:\text{O} \\ / \quad \backslash \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	— 0.36	— 0.37	— 0.01
6	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \cdot \text{C}:\text{O} \\ \\ \text{:OR} \end{array}$	—	— 0.03	—
7	$\begin{array}{c} \text{:NH}_2 \text{---} \text{C}:\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{:OR} \end{array}$	— 0.21	— 0.22	— 0.04
8	$\begin{array}{c} \text{:N} \text{---} \text{C}:\text{O} \\ / \quad \backslash \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \quad \text{:O} \cdot \text{R} \end{array}$	— 0.36	— 0.39	— 0.11

Während der Stammkörper, das Formamid, eine deutliche Exaltation aufweist, die auch — wenn schon verringert — noch bei einer einzigen Störung im System (2 und 3) fortbesteht, geht der Einfluß einer zweiten hinzugetretenen Störung soweit (4), daß eine optische Depression auftritt, die durch einen weiteren Substituenten (5) noch verstärkt wird.

Bei der zweiten Abteilung — den Carbaminsäureestern —, ist an das S — zu erinnern. Im Stammkörper liegt eine gekreuzte Konjugation vor, welche die Werte auf ungefähre Normalität herabdrückt. Zutritt weiterer Substituenten wirkt im gleichen Sinne wie oben, und wir sehen für den Fall des Mono- wie Dialkyl-carbaminsäureesters deutliche bis beträchtliche Minderbeträge sich verzeichnen.

Die optische Depression ist demnach nicht allein auf heterocyclische Systeme beschränkt, sondern tritt gesetzmäßig auch in anderen Reihen auf.

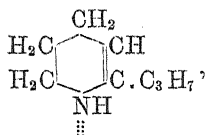
Tabelle VII. ¹⁾

		EM _α	EM _D	EM _γ —M _α	Beobachter und Litteratur
Formamid	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+ 0.37	+ 0.36	+ 0.06	Brühl, Ph. Ch. 16, 193 [1895].
Isobutylformamid	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{C} : \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Mittel	+ 0.38 + 0.37	— + 0.36	— + 0.06	Eykman, R. 12, 172 [1893].
Isoamyl- »	$\begin{array}{c} \text{NH} - \text{C} : \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Mittel	+ 0.26	+ 0.24	+ 0.03	O. Schmidt, Ph. Ch. 58, 513 [1907].
Acetamid	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	+ 0.23 + 0.24	+ 0.23 + 0.24	+ 0.04 + 0.04	
Propionamid	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{C} : \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$ Mittel	+ 0.21	—	+ 0.02	Eykman, loc. cit.
Dimethylformamid	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} : \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	+ 0.21 + 0.21	—	+ 0.01 + 0.02 ($\beta - \alpha$)	
Di-n-propyl- »	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} : \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	— 0.12	— 0.13	± 0.00	Brühl, loc. cit.
Di-t-propyl- »	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} : \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	— 0.30	— 0.32	— 0.02	O. Schmidt, loc. cit.
Di-i-amyl- »	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} : \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ Mittel	— 0.14 — 0.08 — 0.16	— 0.10 — 0.10 — 0.18	— 0.01 — 0.02 — 0.01	
Dimethyl-acetamid	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{C} : \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	— 0.36	— 0.37	— 0.01	Brühl, loc. cit.

Carbaminsäure-methylester	$\text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ OR	—	— 0.06	—	O. Schmidt, loc. cit.
» -äthylester	—	—	— 0.04	—	—
» -i-butylester	—	—	— 0.02	—	—
» -i-amylester	—	—	— 0.01	—	—
Mittel	—	—	— 0.03	—	—
Methyl-carbaminsäure-methylester	$\text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ R OR	— 0.34	— 0.36	— 0.03	—
n-Butyl-»	—	— 0.29	— 0.29	— 0.02	Brühl, loc. cit.
sek.-Butyl-»	—	— 0.33	— 0.34	— 0.05	—
i-Butyl-»	—	— 0.24	— 0.25	— 0.03	—
Äthyl-carbaminsäure-äthylester	—	— 0.23	— 0.22	— 0.03	O. Schmidt, loc. cit.
n-Butyl-»	—	— 0.21	— 0.22	— 0.05	Brühl, loc. cit.
sek.-Butyl-»	—	— 0.18	— 0.19	— 0.05	—
i-Butyl-»	—	— 0.21	— 0.22	— 0.04	—
i-Amyl-»	—	— 0.14	— 0.13	— 0.03	O. Schmidt, loc. cit.
Hexyl-»	—	— 0.08	— 0.04	— 0.04	—
	—	— 0.10	— 0.11	— 0.06	Brühl, loc. cit.
Mittel	—	— 0.21	— 0.22	— 0.04	—
Diäthyl-carbaminsäure-äthylester	$\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ R R OR	— 0.46	— 0.49	— 0.11	O. Schmidt, loc. cit.
Di-i-amyl-»	—	— 0.26	— 0.29	— 0.11	—
Mittel	—	— 0.36	— 0.39	— 0.11	—

¹⁾ In diesen Reihen, wo es nur auf den Vergleich von Gruppen ankommt, wurde in Anbetracht der geringen Zahlenwerte, vor allem bei der Dispersion, nicht die spezifische, sondern die molekulare Exaltation bzw. Depression eingesetzt.

In cyclischen Systemen kann ein derartiger Substituent durch eine Ringbindung vertreten sein; diese bewirkt im Zusammenwirken mit einem zweiten störenden Substituenten für ein konjugiertes System aus Doppelbindung und Nebenvalenzen ebenfalls Depression. Dieser Fall liegt z. B. in dem von Brühl¹⁾ untersuchten γ -Conicein,



vor, wo für dieses cyclische System diese Depression eine sehr beträchtliche ist:

EM_α	EM_D	$\text{EM}_\gamma - \text{M}_\alpha$
— 0.79	— 0.83	— 0.14

Konjugation von Nebenvalenzen untereinander.

Entsprechend der Tatsache, daß eine Konjugation aus Doppelbindung und Nebenvalenzen eines nicht völlig abgesättigten Elementes Exaltationen und — wie oben gezeigt — unter Umständen auch Depressionen zur Folge haben kann, bleibt die Frage offen, ob auch Nebenvalenzen gegen Nebenvalenzen konjugiert dasselbe Verhalten zeigen.

Auch hier sind Sonderfälle zu unterscheiden: einmal die Konjugation aus Nebenvalenzen ein und desselben Elementes, z. B. $\cdot\cdot\cdot\text{S}\cdot\cdot\cdot$, und zweitens die konjugierte Stellung zweier verschiedener, nicht völlig abgesättigter Elemente.

Für den ersten Fall liefern besonders Poly-chloride und -bromide (die Halogenatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden), die früher zum Zweck der Neuauftellung der Atomrefractionen kritisch betrachtet wurden, einen Anhalt: regelmäßig erhöhte Konstanten gegenüber den Monohalogenkörpern resultierten dabei nicht. Dasselbe beobachtete Brühl²⁾ für konjugierte Stickstoffatome in der Gruppe der Hydrazine, $\cdot\cdot\cdot\text{NH}_2\cdot\cdot\cdot\text{NH}_2\cdot\cdot\cdot$, ebenso wie auch aliphatische Disulfide $\text{R}\cdot\cdot\cdot\text{S}\cdot\cdot\cdot\text{S}\cdot\cdot\cdot\text{R}$ gegenüber den Schwefeläthern $\text{R}\cdot\cdot\cdot\text{S}\cdot\cdot\cdot\text{R}$ keine bemerkbare Exaltation aufweisen. Auf Grund dieser Beispiele kann man annehmen, daß diese Art von unter einander konjugierten

¹⁾ Ph. Ch. **22**, 392 [1897].

²⁾ Brühl, B. **40**, 1155 [1897].

Nebenvalezen nicht in stande ist, exaltierende optische Daten zu liefern.

Anders im zweiten Fall, wo die Nebenvalezen zweier verschiedener Elemente zu einander in konjugierter Stellung stehen. In der Reihe der Dichlor-amine¹⁾, $R.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$, fiel es bereits Brühl auf, daß in dieser Körpergruppe sich für den Stickstoff wesentlich erhöhte Äquivalente berechnen, wovon der Grund eben in der konjugierten Stellung der Chloratome zum Amido-Stickstoff zu suchen ist.

Tabelle IX.

		$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$ %
Isopropyldichloramin	$C_3H_7.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$	+ 0.73	+ 0.76	+ 20
Isobutyldichloramin	$C_4H_9.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$	+ 0.75	+ 0.77	+ 19
Isoamylchloramin	$C_5H_{11}.N \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$	+ 1.19	+ 1.20	+ 16

Als zweites derartiges Beispiel sei der Fall der Konjugation der Nebenvalezen von Schwefel und Chlor genannt. Während sich für den Schwefel in unkonjugierter Form für den Strahl D das Refraktionsäquivalent zu 7.87 berechnet, ergibt sich diese Konstante aus den Beobachtungen am Schwefeldichlorid $S \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \vdots \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix}$ zu 8.51, wonach 0.85 Einheiten als Exaltation dieser Art von konjugiertem System anzusehen ist²⁾.

Bestimmte derart ungesättigte Elemente in konjugierter Stellung zu einander verhalten sich jedoch nicht in gleicher Weise. Nach den Beobachtungen Brühls³⁾ kommen dem Hydroxylamin, $HO.NH_2$, ebenso wie den aliphatischen Substitutionsprodukten $HO.NH.R$ optisch normale Werte zu.

¹⁾ Brühl, Ph. Ch. 16, 510 [1895].

²⁾ Zahlen von Costa, G. 20, 307 [1890]; die Berechnung auf Grund der alten Atomrefraktionen von Conradi übernommen.

³⁾ B. 40, 1155 [1907].

Der Fall der optischen Depression.

In einer seiner letzten spektrochemischen Arbeiten, einer Zusammenfassung der bis dahin bekannten Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiete der Refraktion und Dispersion, definierte Brühl¹⁾ die optische Depression als Eigentümlichkeit heterocyclener Systeme, das sind ungesättigte heterocyclische Verbindungen.

Wie im Vorhergehenden gezeigt wurde, muß einmal der Begriff der optischen Depression unter Umständen auch auf acyclische Körper ausgedehnt werden, andererseits deprimieren nicht alle Heterocyclene an und für sich.

Das von Brühl angeführte γ -Conicein, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C. C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{NH} \\ \vdots \end{array}$, de-

primiert; aber augenscheinlich nur deshalb, weil in sein konjugiertes System aus Äthylen-Bindung und Nebenvalezen zwei Störungen eingreifen, eine Ringverbindung und eine C_3H_7 -Gruppe. Beim Stamm-

körper, dem Piperidein, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ | \\ \text{NH} \\ \vdots \end{array}$, ist im Gegenteil eine Exal-

tation zu erwarten. Leider ist dies nicht ohne weiteres durch eine optische Untersuchung zu belegen, da solche Systeme nur äußerst schwer darzustellen sind, und speziell das erreichbare Piperidein flüssig nur im dimolekularen Zustand erhältlich ist.

Anders liegt der Fall bei den heterocyclischen Körpern von aromatischem Charakter, wie Furan, Pyrrol, Thiophen und deren Derivaten²⁾. Ihnen ist die optische Depression eigentümlich, und nur exocyclische Konjugation³⁾ vermag die Depression aufzuheben. Diese optische Depression ist nicht wie sonst durch Störungen einer Konjugation aus Äthylenbindung und Nebenvalezen veranlaßt, und es gelang bisher nicht, diese Eigentümlichkeit aufzuklären.

Immerhin wäre vermutungsweise auf Grund der vorhergehenden Darlegungen eine auf Analogieschlüssen beruhende Art von Erklärung möglich, ja vielleicht ist ihr auch ein gewisser Grad von Wahrscheinlichkeit nicht abzusprechen.

¹⁾ B. 40, 1157 [1907].

²⁾ Pyridin, Chinolin u. s. f. gehören nicht hierher, da in diesen Verbindungen das Stickstoffatom doppelt gebunden ist.

³⁾ Brühl, l. c. S. 1158.

Tabelle X.

		EM _z	EM _L	EM _γ —M _z	Beobachter und Literatur.
Furan,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.60 — 0.82	— — 0.75	— 0.06 — 0.05	Nasini und Carrara, G. 24, I, 256 [1894]. Auwers, Privat-Mittlg.
Furfur- alkohol,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.38	— 0.40	+ 0.02	Nasini und Carrara, l.c.
1.4-Dimethyl- furan,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.20	— 0.22	+ 0.04	Nasini und Carrara, l.c.
Pyrrol,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{NH} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.20 — 0.40	— 0.22 —	— 0.02 — 0.01	Brühl, Ph. Ch. 16, 200 [1895]. Nasini und Carrara, l.c.
1.4-Dimethyl- pyrrol,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{NH} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.24	— 0.29	+ 0.10	Nasini und Carrara, l.c.
Thiophen,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.97 — 0.97 — 0.98	— 0.96 — 0.96 — 0.99	— 0.03 — 0.03 — 0.03	Brühl, l. c. Knops, A. 248, 175 [1888]. Nasini und Scala, R. A. L. 1886, 17.
1.4-Dimethyl- thiophen,	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{S} \\ \quad \vdots \end{array} $	— 0.42	— 0.38	+ 0.07	Nasini und Carrara, l.c.

Es war gezeigt worden, daß sie in den Fällen von gekreuzter Konjugation, an der die Nebenvalenzen eines ungesättigten Elementes beteiligt sind, keine völlige Analogie mit einer nur aus Doppelbindungen bestehenden gekreuzten Konjugation besteht. Während hier ungefähr

der Wert der einfachen, ungestörten Exaltation bestehen bleibt, tritt

im anderen Falle, z. B. dem des α -Chlor-crotonsäureesters, $\begin{array}{c} \text{C}:\text{C} \quad \text{C}:\text{O} \\ \text{Cl} \quad \text{OR} \end{array}$,

eine charakteristische Verminderung der Exaltation auf. Nimmt man einen solchen Einfluß im cyclischen System als besonders groß¹⁾ an,

so würde hierdurch eine Depression in einem Systeme wie $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \text{X} \\ \quad \vdots \end{array}$

möglicherweise erklärlich sein.

Daß eine ganz besondere Beziehung zwischen den Äthylenbindungen und den Nebenvalenzen besteht, darauf verweist in diesen Verbindungen die merkwürdige Tatsache, daß in derartige Systeme eintretende störende Substituenten, z. B. im Falle des Furfur-alkohols,

$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}, \text{ oder des 1.4-Dimethyl-furans, } \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \text{HC} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3, \text{ H}_3\text{C} \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3, \\ \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \end{array}$

die Depression vermindern. Diese Verhältnisse sind aus der Zusammenstellung in Tabelle X ersichtlich.

Über diese Vermutung hinaus soll vor der Hand nicht weiter auf das merkwürdige optische Verhalten dieser Körperklasse eingegangen werden.

Zusammenfassung.

I. Bei Elementen, welche in mehr als einer Valenzstufe in Verbindung treten, machen sich in optischer Beziehung die verfügbaren Nebenvalenzen geltend. Auf ihren Einfluß, d. h. ob sie stärker oder schwächer in Kraft treten, ist es zurückzuführen, daß einem und demselben Element mehrere Äquivalente zukommen können (z. B. Äther- und Hydroxylsauerstoff; primärer, sekundärer und tertiärer Amidstickstoff).

II. Der ungesättigte Charakter dieser Nebenvalenzen tritt dadurch besonders hervor, daß sie in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung²⁾ und unter Umständen auch zu den Nebenvalenzen eines anderen derartigen Elementes optische Exaltationen zu bewirken vermögen.

¹⁾ Erinnt sei an den Fall des α -Phellandrens, wo die Störung der Konjugation sich zahlenmäßig viel stärker, als z. B. bei einer acyclischen Verbindung ausdrückt.

²⁾ Auf eine Konjugation von dreifacher Bindung und Nebenvalenzen wurde nicht eingegangen. Zu vermuten ist, daß hier in optischer Hinsicht zwischen Äthylen- und Acetylenbindung eine Analogie besteht.

III. Die Höhe dieser Exaltationen ist meist nicht groß, jedenfalls fast stets nicht mit solchen aus analogen Konjugationen von Doppelbindungen zu vergleichen. Die Höhe der Exaltation schwankt je nach dem Grade, wie weit das betreffende Element abgesättigt ist.

IV. Störungen, in solche Konjugationen eingeführt, schwächen die Exaltation. Dieser Einfluß geht soweit, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei und mehr störenden Substituenten die Exaltation zur Depression geworden ist.

V. Gekreuzte Konjugationen, an denen Nebenvalenzen beteiligt sind, gestalten sich optisch nicht analog dem gleichen System von Doppelbindungen. In dem ersteren System tritt eine sehr bedeutende Schwächung der Exaltation gegenüber der einfach konjugierten Doppelbindungen ein¹⁾.

VI. Die optische Depression ist als solche nicht allein auf aromatische heterocyclische Körper beschränkt. Als Folge von Störungen kann sie auch in anderen Körperklassen, in acyclischen wie in alicyclischen Verbindungen auftreten.

VII. Die optische Rolle der Nebenvalenzen eines nicht völlig abgesättigten Atomes zeigt sich ganz besonders in den Zahlenwerten für die Refraktion, zumeist weniger für die Dispersion.

Untersuchtes Material.

Phenol, C_6H_6O . Mol.-Gew. 94.05.

Sdp._{25°} = 91.4°, $d_4^{40.6}$ = 1.0596, n_D = 1.53691, n_D = 1.54247, n_B = 1.55581, n_T = 1.56840 bei 40.6°.

Thiophenol, C_6H_6S . Mol.-Gew. 110.1.

Sdp._{30°} = 77°, $d_4^{23.2}$ = 1.0739, n_D = 1.57971, n_D = 1.58613, n_B = 1.60285, n_T = 1.61685 bei 23.2°.

β -Amino-crotonsäure-äthylester, $C_6H_{11}O_2N$. Mol.-Gew. 129.1.

Sdp._{14.5} = 105.4—107.0°, $d_4^{18.8}$ = 1.0219, n_D = 1.49479, n_D = 1.50067, n_B = 1.51647, n_T = 1.53160 bei 18.8°.

α -Äthyl- β -amino-crotonsäure-äthylester, $C_8H_{15}O_2N$.

Mol.-Gew. 157.1.

Schmp. = 59—60°, $d_4^{65.2}$ = 0.9526, n_D = 1.47040, n_D = 1.47557, n_B = 1.48909 bei 65.2°.

¹⁾ Der komplizierte Fall der gekreuzten Konjugation aus einer Doppelbindung und zwei ungesättigten Atomen ($C=C<\overset{X}{\underset{X}{\text{N}}}$) wurde noch nicht untersucht.

α -Chlor-crotonsäure-methylester, $C_5H_7O_2Cl$. Mol.-Gew. 134.5.

Sdp.₇₆₂ = 161.5–161.7°, $d_4^{22.6} = 1.1587$, $n_x = 1.45302$, $n_D = 1.45634$, $n_\beta = 1.46477$, $n_\gamma = 1.47187$ bei 22.6°.

α -Chlor-crotonsäure-äthylester, $C_6H_9O_2Cl$. Mol.-Gew. 148.5.

Sdp. = 175.0–175.5°, $d_4^{19.8} = 1.1133$, $n_x = 1.45065$, $n_D = 1.45378$, $n_\beta = 1.46174$, $n_\gamma = 1.46852$ bei 19.8°.

β -Chlor-*iso*-crotonsäure-äthylester, $C_6H_9O_2Cl$. Mol.-Gew. 148.5.

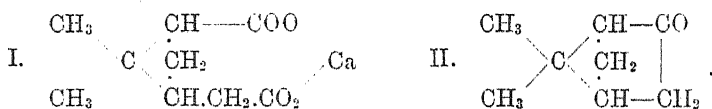
Sdp. = 159–161°, $d_4^{18.7} = 1.0924$, $n_x = 1.45065$, $n_D = 1.45423$, $n_\beta = 1.46308$, $n_\gamma = 1.47065$ bei 18.7°.

427. W. Bonsdorff: Über die Produkte der trocknen Destillation des pinsauren Calciums.

[Vorläufige Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Handelshochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1911.)

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der manche zweibasischen Säuren durch trockne Destillation ihrer Calciumsalze cyclische Ketone bilden, und des großen Interesses, welches die ringförmigen Verbindungen in mehrerer Hinsicht beanspruchen, habe ich, durch Prof. G. Komppa angeregt, mittels trockner Destillation des Calciumsalzes der zweibasischen Pinsäure I ein bicyclisches Ketou II darzustellen versucht.



Die nach Baeyers¹⁾ Vorschrift dargestellte Pinsäure wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Calciumhydroxyd und etwas Wasser zusammengerieben, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Trockenschrank bei 130° getrocknet und dann in einer mit kurzem Kühler verbundenen Retorte sehr vorsichtig destilliert. Erst ging ein wenig Wasser über, dann bildeten sich weiße Nebel, welche sich in der Vorlage zu einem braunen, sehr intensiv riechenden Öl kondensierten. Das Reaktionsprodukt wurde einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. In der Vorlage bekam man auf solche Weise ein gelbes, auf dem Wasser schwim-

¹⁾ B. 29, 25 [1896].

mendes Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, der Äther durch Evakuieren entfernt und der Rückstand einer Destillation im Vakuum unterzogen.

Aus 50 ccm des durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Öles habe ich unter einem Druck von 8 mm folgende Fraktionen bekommen:

Fraktion I:	34—50°	ungef.	4 ccm,
» II:	50—100°	»	30 » ,
» III:	100—120°	»	9 » .

Um das gesuchte Keton rein zu erhalten, habe ich aus den genannten Fraktionen in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat ein Semicarbazon, mit Thiosemicarbazid-chlorhydrat ein Thiosemicarbazon und mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Alkali ein entsprechendes Oxim darzustellen versucht. Als jedoch weder ein Semicarbazon, noch ein Thiosemicarbazon oder Oxim auf diese Weise zu erhalten war, habe ich die genannten Fraktionen mit freiem Semicarbazid behandelt, wobei es mir auch gelungen ist, ein krystallisierendes Semicarbazon zu erhalten.

Semicarbazon. Zu den oben genannten Fraktionen wurden freies, nach Bouveault dargestelltes Semicarbazid in Wasserlösung und einige Tropfen Eisessig zugesetzt. Das Probierglas, in welchem sich das Gemisch befand, wurde zugeschmolzen und der Inhalt kräftig durchgeschüttelt. Aus der Fraktion II wurde beinahe sofort eine gelbliche Masse ausgeschieden, aus der Fraktion III nur wenig und aus der Fraktion I gar nichts. Nachdem das Reaktionsgemisch über einen Tag in zugeschmolzenen Probirröhrchen gestanden hatte, wurde es wieder kräftig geschüttelt und gelinde erwärmt. Die ausgeschiedene, erst gut mit Wasser und dann mit Äther gewaschene Masse bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmem Methylalkohol weiße, leichte Krystallschüppchen, welche bei 159—161° schmolzen. Das Semicarbazon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Die Ausbeute an reinem Semicarbazon aus der Fraktion II beträgt etwa 30 %.

0.1384 g Subst.: 28.9 ccm N (19.5°, 749 mm).

$C_9H_{15}ON_3$. Ber. N 23.24. Gef. N 23.48.

Spaltung des Semicarbazons. Das reine Semicarbazon wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene, auf dem Wasser schwimmende Öl wurde in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, der Äther durch Evakuieren entfernt und der Rückstand einer Destillation im Vakuum unterworfen. Nach zweimaliger Destillation ergab sich eine wasserklare Flüssigkeit, welche bei 8 mm Druck bei 69—71° siedete.

0.1390 g Subst.: 0.3928 g CO₂, 0.1231 g H₂O.

$C_8H_{12}O$. Ber. C 77.42, H 9.68.

Gef. » 77.07, » 9.84.

Da die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte mit den berechneten nicht ganz gut übereinstimmten, habe ich aus dem reinen Keton wieder ein Semicarbazon dargestellt. Dieses hatte jedoch ganz denselben Schmelzpunkt wie das aus der Fraktion II erhaltene Keton und ergab die folgenden Werte:

0.1830 g Sbst.: 0.4004 g CO₂, 0.1342 g H₂O. — 0.0767 g Sbst.: 15.5 ccm N (18.5°, 767 mm).

 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. C 59.59, H 8.34, N 23.24.

Gef. » 59.67, » 8.21, » 23.39.

Das spez. Gewicht und die optischen Konstanten des Ketons sind:

$$D_4^{20} = 0.9355.$$

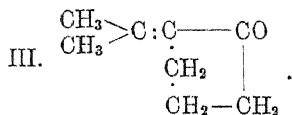
$$n_{\alpha} = 1.46359, n_D = 1.46660, n_{\beta} = 1.47383, n_{\gamma} = 1.47994 \text{ bei } 20^{\circ}.$$

Für die oben genannte Konstitutionsformel II berechnet sich:

Mol.-Refr. Ber. 34.755, $M_\beta - M_\alpha = 0.533$, $M_\gamma - M_\alpha = 0.874$.

Gef. 36.788, » = 0.694, » = 1.104.

Sowohl die gefundenen Mol.-Refraktionen als die gefundenen Mol.-Dispersionen unterscheiden sich also sehr von den berechneten Werten. Es ist deshalb ziemlich ausgeschlossen, daß sich ein Keton von der oben genannten Konstitutionsformel II gebildet hat; es ist vielmehr anzunehmen, daß der Vierring gespalten und ein ungesättigtes Keton, (1)-Isopropyl-(2)-keto-pentamethylen, von der Formel III entstanden ist.



Für diesen Körper betragen die berechneten und gefundenen Werte für die Mol.-Refraktionen und -Dispersionen:

Mol.-Refr. Ber. 36.488, $M_\beta - M_\alpha = 0.671$, $M_\gamma - M_\alpha = 1.074$.

Gef. 36.778, » = 0.694, » = 1.104.

Beide stimmen also ganz gut miteinander überein. Daß das Keton eine ungesättigte Verbindung ist, scheint auch daraus hervorzugehen, daß das Keton eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung sofort entfärbt.

Allem Anschein nach ist also bei dieser Reaktion ein ungesättigtes Keton, (1)-Isopropylen-(2)-keto-pentamethylen, entstanden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

428. B. Mylo: Über die Einwirkung von Säurechloriden auf den Diäthoxy-essigsäure-äthylester.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Die folgende kurze Mitteilung verdankt ihre Entstehung einigen Beobachtungen, die gelegentlich einer gemeinschaftlichen, auf andere Ziele gerichteten Untersuchung gemacht wurden, über welche A. Wohl und B. Mylo in Kürze berichten werden.

Wie Anschütz gezeigt hat, verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalester so, daß zunächst Dichlor-Körper der Zusammensetzung $\text{COOR} \cdot \text{CCl}_2 \cdot (\text{OR})$ entstehen, welche beim Erhitzen Alkylchlorid abspalten und in Halboxalsäureester-chloride übergehen. Man konnte hoffen, in ähnlicher Weise aus dem Diäthoxy-essigester das für manche Synthesen voraussichtlich recht brauchbare Chlorid der Diäthoxy-essigsäure erhalten zu können, die ebenso wie ihre Salze wegen ihrer stark ausgeprägten Hygroskopizität und relativen Zersetzlichkeit zur Darstellung des Chlorides weniger geeignet erschien. Allerdings war bei dem Ester auch ein anderer Reaktionsverlauf recht wohl möglich, da Bachmann¹⁾ das Acetaldehyd-acetal durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wenn auch in wenig einheitlicher Weise, in das Acetaldehyd-äthylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ und in analoger Reaktion Krey²⁾ das Acetal des Dichloraldehydes in die Verbindung $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ überführen konnten. In der Tat verläuft die Reaktion beim Diäthoxy-essigester in diesem Sinne, und zwar in fast quantitativer Ausbeute unter Bildung des Äthoxy-chlor-essigesters, $\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, dessen Konstitution in einwandfreier Weise durch Umwandlung in den Diäthoxy-bernsteinsäureester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ³⁾ mit Hilfe von fein verteiltem Kupfer und durch Verseifung dieses Esters zur Säure und deren Abscheidung als Silbersalz sichergestellt werden konnte. Wie Blaise und Picard⁴⁾ vor kurzem mitteilten, entsteht bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die freie Di-

¹⁾ A. 218. 39.

²⁾ J. 1876, 475.

³⁾ Die Herausnahme des Halogens aus dem Chlor-äthoxy-essigester läßt sich verhältnismäßig glatt bewerkstelligen. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als die Abspaltung von Halogen unter Bildung einer neuen Kohlenstoffbindung in der Regel nur schlecht gelingt; z. B. entsteht aus Bromessigsäure und Silberpulver nur sehr wenig Bernsteinsäure; vergl. dazu Steiner, B. 7, 184 [1874].

⁴⁾ C. r. 152, 960.

äthoxy-essigsäure nicht, wie man vermuten sollte, das Chlorid dieser Säure, sondern in komplizierter Reaktion neben anderen Produkten, wahrscheinlich durch eine Umlagerung und auch nur in schlechter Ausbeute, die nämliche Chlorverbindung des Diäthoxy-essigesters, die, wie angegeben, aus diesem und Phosphorpentachlorid erhältlich ist¹⁾.

Die Umwandlung der Acetale in die Aldehyd-äthylchloride, $R \cdot CHCl(OR)$, mit Hilfe von Phosphorpentachlorid ist zwar eine allgemein gültige, aber nicht in allen Fällen praktisch brauchbare Reaktion, da wegen der stark chlorierenden Eigenschaften des Superechlorides leicht Komplikationen eintreten können. Wie nun weitere Versuche gezeigt haben, läßt sich das Phosphorpentachlorid durch Thionylchlorid und, was hervorzuheben ist, auch durch Acetyl-bromid und -chlorid ersetzen. So entsteht aus dem Diäthoxy-essigester und Acetylbromid in glatter Reaktion neben Essigester der Äthoxy-brom-essigester, $CHBr(OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. In gleicher Weise reagieren Methylal, Acetal, Mono- und Di-chloracetal sowie die Methyl- und Äthyl-acetale des Dichlor-acetons und vermutlich auch alle anderen Acetale. Während die Umsetzung von Acetylbromid und Acetal in der Regel ohne Katalysator vonstatten geht, muß die Reaktion bei Verwendung von Acetylchlorid durch eine Spur Kupferbronze katalysiert werden.

Die beschriebene Methode kann als Ergänzung des bekannten Verfahrens zur Darstellung von Aldehyd-alkylhalogeniden, das in der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf ein Gemisch von freiem Aldehyd und dem betreffenden Alkohol besteht, in manchen Fällen von präparativem Nutzen sein; sie empfiehlt sich aber auch nur dann, wenn der Siedepunkt des Aldehyd-alkylhalogenides genügend von demjenigen des Essigesters differiert, so daß sich eine bequeme Trennung beider durchführen läßt. Um diese auch bei niedrig siedenden Acetalhalogeniden ohne Schwierigkeit bewerkstelligen zu können, wurde die Verwendung von Benzoylchlorid an Stelle der Acetylhalogenide versucht. Zwar ließ sich Umsetzung zwischen Acetal und Benzoylchlorid mit Hilfe einer Spur Zinkchlorid als Katalysator erreichen, jedoch traten sekundär weitgehende Zersetzungen des Aldehyd-alkylchlorides durch das Zinkchlorid ein, wie sie ähnlich schon bei dem Dichloräther beobachtet worden sind²⁾.

¹⁾ Schon Blaise und Picard weisen darauf hin, daß der Chloräthoxy-essigester, falls man ihn in größerer Menge bequem erhalten könnte, ein für manche Synthesen recht brauchbares Ausgangsmaterial abgeben würde.

²⁾ Wislicenus, A. 226, 272.

Äthoxy-chlor-essigsäure-äthylester, $\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{COOC}_2\text{H}_5$.

21 g Phosphorpentachlorid ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden im Kölbchen mit Rückflußkühler mit 18 g Diäthoxy-essigester¹⁾ ($\frac{1}{10}$ Mol.) übergossen. Allmählich tritt gelinde Erwärmung unter langsamer Auflösung des Pentachlorides ein. Erst nach mehrstündigem Stehen ist dieses vollkommen in Lösung gegangen. Eine Gewichtsabnahme läßt sich nicht konstatieren. Darauf wird das Reaktionsgemisch erwärmt, wobei schon bei ca. 80° ziemlich lebhafte Entwicklung von Äthylchlorid beginnt. Zur Vervollständigung der Zersetzung wird die Temperatur allmählich bis auf 140° gesteigert. Nach einstündigem Erhitzen entweicht kein Gas mehr, die Gewichtsabnahme beträgt 6.1 g, während die Theorie 6.4 g fordert.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck geht zunächst Phosphoroxychlorid über, dann folgt eine Fraktion vom Sdp. $78-79^\circ$ (12 mm). Die Menge beträgt 14.5 g = 87 % der Theorie. Der so erhaltene Äthoxy-chlor-essigester ist noch schwach durch Phosphoroxychlorid verunreinigt. Zur vollständigen Reinigung wird er nochmals mit Hilfe einer 3-Kugelkolonne destilliert, wobei die zuerst übergehenden Anteile verworfen werden. Siedepunkt konstant 79° (12 mm).

Bei Verarbeitung größerer Mengen Diäthoxy-essigester ist die Erwärmung beim Zusammengeben mit dem Pentachlorid so beträchtlich, daß sofort die Zersetzung in Äthylchlorid und den Äthoxy-chlor-essigester beginnt. Die Ausbeute steigert sich bis auf 94.5 % der Theorie.

0.2698 g Sbst.: 0.4290 g CO_2 , 0.1656 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 0.1470 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 43.24, H 6.61, Cl 21.32.

Gef. » 43.37, » 6.82, » 21.00.

Überführung des Äthoxy-chlor-essigsäure-äthylester in den Diäthoxy-bernsteinsäure-äthylester.

4.2 g Kupferpulver (nach Gattermann) wurden in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen mit 8.3 g Äthoxy-chlor-essigester übergossen und zusammen auf ca. 80° erhitzt. Es begann eine ziemlich lebhafte Reaktion, die in kurzer Zeit beendet war. Organische Substanz und Kupferchlorür wurden mit trockenem Äther von einander getrennt, dann der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum der Destillation unterworfen. Zunächst ging etwas unzersetztes Aus-

¹⁾ Darstellung siehe A. Wohl und Lange, B. 41, 3612 [1908].

gangsmaterial über, dann folgte Diäthoxy-bernsteinsäureester vom Sdp. 140—143° (12.5 mm) als fast geruchloses Öl.

0.1858 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.1440 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₆. Ber. C 54.96, H 8.40.

Gef. » 55.00, » 8.67.

Der *d*-Diäthoxy-bernsteinsäureester¹⁾ ist in der Literatur beschrieben, Sdp. 149—151° (15 mm).

Aus 23 g der Chlorverbindung wurden ohne Schwierigkeit 8 g eines nur wenig verunreinigten Diäthoxy-bernsteinsäureesters erhalten. Bei Verarbeitung kleinerer Mengen ist die Ausbeute noch besser.

Verseifung des Diäthoxy-bernsteinsäure-äthylesters.

5.2 g Diäthoxy-bernsteinsäureester (²/₁₀₀ Mol.) wurden in 25 ccm Wasser suspendiert und 1.15 g Natrium (³/₁₀₀ Atome), gelöst in der gerade nötigen Menge Alkohol, hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich momentan gelb und erwärmte sich. Nach 15-stündigem Stehen wurde sie mit der dem Alkali entsprechenden Menge Salzsäure genau neutralisiert und im Vakuum bei gelinder Wärme eingedampft. Es hinterblieb ein stark sauer reagierender Sirup, der vom Kochsalz durch absoluten Alkohol getrennt wurde. Die alkoholische Lösung ergab beim Eindunsten im Vakuum neben etwas Kochsalz wieder einen sirupösen Rückstand, der in ziemlich viel Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers resultierte ein farbloses Öl, das jetzt vollkommen frei von Chlornatrium war, aber auch nach mehrtägigem Stehen im Vakuum nicht krystallisierte. Die organische Säure wurde deshalb in Wasser gelöst, die von einer geringen Trübung abfiltrierte Lösung mit Soda bis fast zur Neutralisation und darauf mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Es entstand ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinische Form annahm. Da sich das Silbersalz nicht unkrySTALLISIEREN ließ, wurde es ohne weitere Reinigung zur Analyse verwendet, deren Ergebnisse also auch nur angenähert stimmen konnten.

0.2106 g Sbst.: 0.1071 g Ag. — 0.2056 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₈H₁₂O₆Ag₂. Ber. C 22.86, H 2.86, Ag 51.43.

Gef. » 21.75, » 3.80, » 50.85.

Äthoxy-brom-essigsäure-äthylester, CHBr(OC₂H₅).COOC₂H₅.

Beim Zusammengießen von 17.4 g Diäthoxy-essigester (¹/₁₀ Mol.) und 12.3 g frisch destilliertem Acetyl bromid (¹/₁₀ Mol.) tritt so starke Erwärmung ein, daß die Flüssigkeit in gelindes Sieden gerät. Nach Beendigung der Reaktion wird zunächst unter gewöhnlichem Druck der Essigester abdestilliert und dann der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Es lassen sich ohne Mühe 17 g Äthoxy-brom-essigester vom Sdp. 88—91.5° (11 mm) isolieren (81 % der

¹⁾ Soc. 75, 159 [1899].

Theorie). Durch nochmalige Destillation erhält man das Produkt analysenrein, Sdp. 90—91.5° (11 mm). Beim Erwärmen mit fein vertheiltem Kupfer geht es ebenso, wie die entsprechende Chlorverbindung glatt in den Diäthoxy-bernsteinsäureester über.

0.2729 g Sbst.: 0.3457 g CO₂, 0.1274 g H₂O.

C₆H₁₁O₃Br. Ber. C 34.12, H 5.21.

Gef. » 34.55, » 5.22.

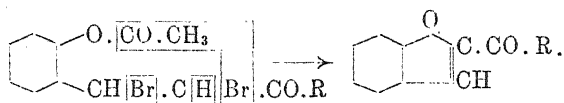
429. J. Tambor: Studien in der Gruppe des Cumarons.

(Eingegangen am 31. Oktober 1911.)

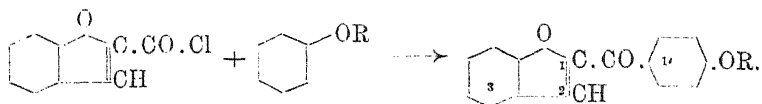
Vor einiger Zeit haben v. Kostanecki und F. Zwayer¹⁾ das Studium der Oxy-1-benzoyl-cumarone in Angriff genommen, weil das Doppelchromophor (CO:C:C) dieser Körperklasse, wie Haller und v. Kostanecki²⁾ gezeigt haben, für die Theorie der Farbstoffe von Wichtigkeit ist.

Die Alkyläther der Oxy-1-benzoyl-cumarone lassen sich heute nach folgenden drei Methoden darstellen:

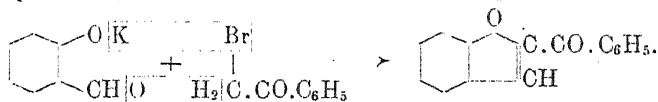
I. Aus *o*-Acetoxy-chalkon-dibromiden³⁾ durch Behandlung mit alkoholischem Kali:



II. Durch Einwirkung von Cumarilsäurechlorid⁴⁾ auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



III. Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit α -Brom-acetophenon⁵⁾ in alkoholisch-alkalischer Lösung:



¹⁾ B. 41, 1335 [1908].

²⁾ Haller und Kostanecki, B. 30, 2947 [1897].

³⁾ Kostanecki und Tambor, B. 29, 237 [1896].

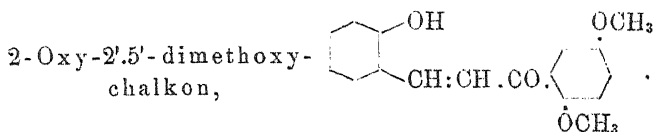
⁴⁾ Kostanecki und Zwayer, B. 41, 1338 [1908].

⁵⁾ Rap, G. 25, II, 285 [1896].

Außer dem von Kostanecki und Tambor, wie auch von Rap, erhaltenen 1-Benzoyl-cumaron sind nur drei seiner Derivate bekannt geworden, das 4'-Oxy-1-benzoyl-cumaron und sein Methyläther, sowie das 3'.4'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron (v. Kostanecki und Zwayer).

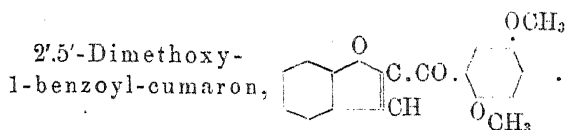
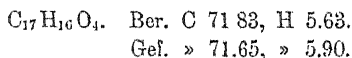
Um unsere Kenntnisse in der Gruppe des Cumarons zu erweitern, habe ich mit nachstehend genannten Herren sowohl im Cumaron- als auch im Benzol-Kern substituierte Derivate des 1-Benzoyl-cumarons dargestellt.

Zunächst habe ich mit Hrn. S. Günsburg festgestellt, daß sich das 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron nach allen drei beschriebenen Methoden ohne Schwierigkeit gewinnen läßt.



Gleiche Gewichtsteile Chinacetophenon-dimethyläther und Salicylaldehyd werden in 6 Tln. Alkohol gelöst und mit 1 Tl. in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt. Nach 24-stündigem Stehen an einem warmen Ort gießt man die rot gefärbte Flüssigkeit in viel Wasser, filtriert von Spuren eines in Alkali unlöslichen Niederschlages ab und säuert dann die alkalische Lösung mit Salzsäure an. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält das Chalkon in orangen Prismen, die bei 119.5° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen.



Da weder die Acetylverbindung des Chalkons, noch deren Dibromid Neigung zum Krystallisieren aufwies, so wurde das rote, ölige 2-Acetoxy-2'.5'-dimethoxychalkon-dibromid in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit konzentrierter Kalilauge (2:3) versetzt. Nach Zugabe von viel Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 98° krystallisierte.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Blättchen dunkelrot und gehen mit oranger Farbe in Lösung.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.38, » 5.16.

Das 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron läßt sich auch nach Methode II leicht durch Einwirkung von Cumarilsäurechlorid auf Hydrochinon-dimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewinnen. Das in üblicher Weise isolierte Keton war identisch mit der nach Methode I dargestellten Verbindung.

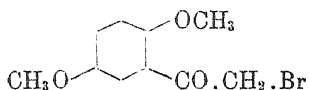
Der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 97—98°.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.27, » 4.95.

Für die Synthese des 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumarons nach der Methode von Rap haben wir den

α -Brom-chinacetophenon-
dimethyläther



in folgender Weise dargestellt:

Äquimolekulare Mengen Hydrochinon-dimethyläther und Brom-acetyl bromid werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid, dessen Gewichtsmenge der des Säurebromides gleich ist, versetzt.

Man läßt das Ganze unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt dann das Lösungsmittel von dem festen Kolbeninhalte ab und wäscht den festen Rückstand mehrmals mit Schwefelkohlenstoff. Nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis wird das Ganze mit Äther ausgeschüttelt. Die über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung läßt beim Verdunsten gelbe, von etwas Öl durchtränkte Nadeln zurück, die nach dem Abpressen auf Ton wiederholt aus Alkohol krystallisiert werden.

In ganz reinem Zustande stellt der Körper farblose Nadeln dar, die bei 91° schmelzen.

$C_{10}H_{11}BrO_3$. Ber. C 46.83, H 4.25, Br 30.89.

Gef. » 46.66, » 4.23, » 30.95.

Aus Salicylaldehyd und α -Brom-chinacetophenon-dimethyläther wird das

2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron

auf folgende Weise erhalten:

1 Mol. Salicylaldehyd wird in wenig Alkohol gelöst und mit ein wenig mehr als 1 Mol. in Alkohol gelöstem Ätzkali versetzt. Es scheidet sich das Kaliumsalz ab, und dieses wird solange erhitzt, bis es sich gelöst hat. Hierauf gibt man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. α -Brom-chinacetophenon-dimethyläther zu und kocht ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade. Man filtriert von dem ausgeschiedenen Kaliumbromid ab und läßt erkalten.

Es scheiden sich gelbe Blättchen ab, die aus Alkohol krystallisiert, bei 99° schmelzen und mit dem auf zwei verschiedenen Wegen bereits erhaltenen 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumaron identisch sind.

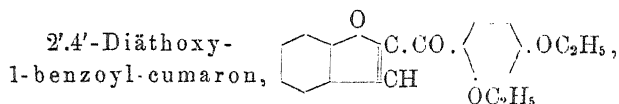
$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 71.98, » 5.17.

Das Phenylhydrazon des 2'.5'-Dimethoxy-1-benzoyl-cumarons krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 161° .

$C_{23}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.63.

Mit Hrn. O. Keller habe ich aus Resorcin-diäthyläther und Cumarilsäurechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das

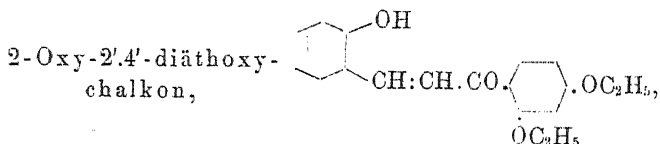


erhalten, welches aus Alkohol in schönen, fast farblosen Prismen krystallisiert, die bei 87° schmelzen. Von konzentrierter Schwefelsäure werden die Krystalle orange gefärbt, die Lösung erscheint gelb.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.48, » 5.96.

Versucht man, dieses Cumaronderivat aus Salicylaldehyd und Resacetophenon-diäthyläther nach Methode I aufzubauen, so erhält man einen bromhaltigen Körper, der als das 2'.4'-Diäthoxy-5'-brom-1-benzoyl-cumaron zu betrachten ist (s. unten). Das



wurde in genau derselben Weise wie das 2-Oxy-2'.5'-dimethoxy-chalkon dargestellt.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in grünlichgelben Prismen, aus konzentriertem in schwefelgelben Nadeln. Beide Formen

schmelzen bei 164° unter Aufschäumen und Grünfärbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle orange, ihre Lösung ist gelb.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.07, H 6.41.

Gef. » 72.72, » 6.59.

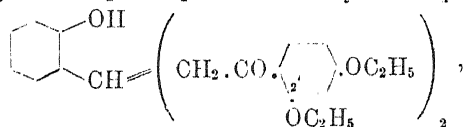
2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-chalkon. Aus verdünntem Alkohol farblose, kleine Nadelchen. Schmp. 69°.

$C_{21}H_{22}O_5$. Ber. C 71.18, H 6.21.

Gef. » 71.19, » 6.35.

Kondensiert man Salicylaldehyd und Resacetophenon-diäthyläther unter den von Kostanecki und Cornelson¹⁾ angegebenen Bedingungen mit starker Natronlauge, so erhält man neben dem 2-Oxy-2'.4'-diäthoxy-chalkon in guter Ausbeute ein 1.5 Diketon, das

[2-Oxy-benzal]-bis-[2'.4'-diäthoxy-acetophenon],



das, aus Alkohol krystallisiert, in schönen, grüngelben Nadeln erhalten wird, die bei 73° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe auflösen.

$C_{31}H_{36}O_7$. Ber. C 71.35, H 6.92.

Gef. » 71.31, » 7.04.

Wie Vorversuche zeigten, treten bei der Bromierung des 2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-chalkons drei Bromatome in das Molekül ein; es wurde daher die Bromierung der in Schwefelkohlenstoff gelösten Acetylverbindung mit 4 Atomen Brom ausgeführt. Das

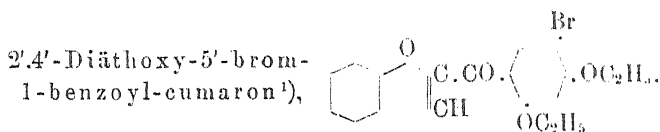
2-Acetoxy-2'.4'-diäthoxy-5'-brom-chalkon-dibromid krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 139°.

$C_{21}H_{21}Br_3O_5$. Ber. Br 40.47. Gef. Br 40.49.

Versetzt man eine heiße, alkoholische Lösung dieses Bromproduktes mit starker Kalilauge (2:3) und gießt die Mischung in viel Wasser, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 143° liefert.

Sie färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orange, und die Schwefelsäurelösung ist ebenfalls orangegefärbt. Der Körper ist das

¹⁾ B. 29, 240 [1896].



$C_{19}H_{17}O_4Br$. Ber. C 58.61, H 4.37, Br 20.56.

Gef. » 58.96, » 4.71, » 20.72.

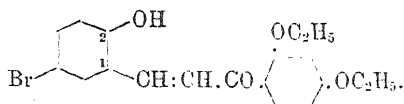
Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das 2',4'-Diäthoxy-1-benzoyl-cumaron, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der äquimolekularen Menge Brom versetzt. Krystallisiert man das Bromprodukt aus Alkohol, so resultieren farblose Prismen vom Schmp. 143°. Auch der Mischschmelzpunkt beider Körper ist derselbe.

$C_{19}H_{17}O_4Br$. Ber. C 58.61, H 4.37, Br 20.56.

Gef. » 58.42, » 4.59, » 20.69.

¹⁾ Über die Stellung des Bromatoms gab folgende, mit Hrn. Chanschy-Herzenberg ausgeführte Versuchsreihe Aufschluß:

Aus Resacetophenon-diäthyläther und 5-Brom-salicylaldehyd wurde das 2',4'-Diäthoxy-2-oxy-5-brom-chalkon dargestellt.



Aus Alkohol schwach gelbe, glänzende Nadelchen, die unter Zersetzung bei 175° schmelzen.

$C_{19}H_{19}O_4Br$. Ber. C 58.31, H 4.86, Br 20.47.

Gef. » 58.10, » 4.91, » 20.76.

Acetylverbindung des Chalkon-Derivates. Glänzende, hellgelbe Nadeln. Schmp. 112°.

$C_{21}H_{21}O_5Br$. Ber. C 58.20, H 4.84, Br 18.47.

Gef. » 58.14, » 5.03, » 18.69.

2-Acetoxy-2',4'-diäthoxy-5-brom-chalkon-dibromid. Aus Alkohol farblose, rhomboedrische Krystalle. Schmp. 147°.

$C_{21}H_{21}O_5Br_3$. Ber. C 42.49, H 3.54, Br 40.47.

Gef. » 42.29, » 3.43, » 40.68.

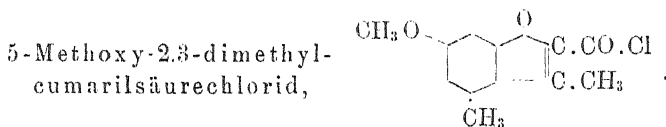
2',4'-Diäthoxy-5-brom-1-benzoyl-cumaron. Aus Alkohol farblose, rhomboedrische Krystalle. Schmp. 126°. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sie sich rot; ihre schwefelsaure Lösung ist orange.

$C_{19}H_{17}O_4Br$. Ber. C 58.61, H 4.37.

Gef. » 58.49, » 4.35.

Das Cumaron-Derivat, in dem die Stellung des Bromatoms bekannt ist, erwies sich als vollkommen verschieden von dem 2',4'-Diäthoxy-5'-brom-1-benzoyl-cumaron; es ist in letzterem Körper das Halogenatom ohne Zweifel in den Resorcin-Kern und zwar in die 5'-Stellung eingetreten.

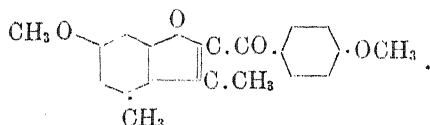
Ferner habe ich mit Hrn. B. Rosenknopf durch Einwirkung des 5-Methoxy-2,3-dimethyl-cumarilsäurechlorides auf Phenol-äther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Derivate des 1-Benzoyl-cumarons dargestellt.



1 Mol. 5-Methoxy-2,3-dimethyl-cumarilsäure¹⁾ wird fein zerrieben mit Schwefelkohlenstoff übergossen und mit gepulvertem Phosphor-pentachlorid versetzt. Man erwärmt das Ganze gelinde auf dem Wasserbade, und wenn die Salzsäureentwicklung beendet ist, gießt man die Lösung auf Eis. Das sofort erstarrende Säurechlorid wird auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Schwach grünlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 137°.

$C_{12}H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 14.88. Gef. Cl 14.77.

2,3-Dimethyl-5,4'-dimethoxy-1-benzoyl-cumaron, aus Anisol, dem obigen Säurechlorid und Aluminiumchlorid.



Weiß, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 145°.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.69, » 5.88.

Konzentrierte Schwefelsäure: Nadelchen und Lösung orange.

2,3-Dimethyl-5,3',4'-trimethoxy-1-benzoyl-cumaron, aus Veratrol, 5-Methoxy-2,3-dimethyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Feine, weiß, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmp. 156°.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.41, » 6.06.

Konzentrierte Schwefelsäure: Nadelchen und Lösung orangerot.

2,3-Dimethyl-5,2',4'-trimethoxy-1-benzoyl-cumaron, aus Resorcin-dimethyläther, 5-Methoxy-2,3-dimethyl-cumarilsäurechlorid und Aluminiumchlorid.

Krystallisiert aus Alkohol in gelben, nadelförmigen Krystallen, die bei 115° schmelzen.

¹⁾ Kostanecki und Tambor, B. 42, 903 [1909].

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.27, » 5.94.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle und Lösung orangerot.

2.3-Dimethyl-5.2'.5'-trimethoxy-1-benzoyl-cumaron,
aus Hydrochinon-dimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure-
chlorid und Aluminiumchlorid.

Aus Alkohol krystallisiert es in gelben, würfelförmigen Prismen vom
Schmp. 135°.

$C_{20}H_{20}O_5$. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.37, » 6.02.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orangerot.

2.3-Dimethyl-5.2'.4'.6'-tetramethoxy-1-benzoyl-cumaron,
aus Phloroglucin-trimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure-
chlorid und Aluminiumchlorid.

Krystallisiert aus Alkohol in schönen, schwach gelben, prismatischen
Säulen, die bei 196—197° schmelzen.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.

Gef. » 68.24, » 5.97.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle orangerot, Lösung orangegeb.

2.3-Dimethyl-5.2'.3'.4'-tetramethoxy-1-benzoyl-cumaron,
aus Pyrogallol-trimethyläther, 5-Methoxy-2.3-dimethyl-cumarilsäure-
chlorid und Aluminiumchlorid.

Der Eintritt der Reaktion mußte durch gelindes Erwärmen (10 Minuten)
auf dem Wasserbade eingeleitet werden. Die Ausbeute war mangelhaft.

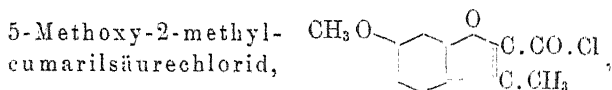
Aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen. Schmp. 158°.

$C_{21}H_{22}O_6$. Ber. C 68.10, H 5.94.

Gef. » 68.24, » 5.97.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orangerot.

Mit Hrn. J. Lichtenbaum habe ich mit den Methyläthern von
Phenolen das aus der 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäure¹⁾ dargestellte
Säurechlorid zu 1-Benzoyl-cumaron-Derivaten gepaart. Das



wurde wie sein vorstehend beschriebenes Homologon erhalten.

Aus Benzol oder Äther grünliche Nadeln. Schmp. 104—105°.

$C_{11}H_9O_3Cl$. Ber. Cl 15.59. Gef. Cl 15.16.

¹⁾ Kostanecki und Lampe, B. 41, 1332 [1908].

5.4'-Dimethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,
aus Anisol, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid und Aluminium-
chlorid.

Aus Alkohol schwach gelb gefärbte Blättchen. Schmp. 140°.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. » 72.95, » 5.69.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orange.

5.3'.4'-Trimethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,
aus Veratrol, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid und Aluminium-
chlorid.

Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, farblosen Blättchen.
Schmp. 153—154°.

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.94, H 5.52.

Gef. » 69.68, » 5.32.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orange.

5.2'.4'.6'-Tetramethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,
aus Phloroglucin-trimethyläther, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäure-
chlorid und Aluminiumchlorid.

Aus verdünntem Alkohol dunkelgelbe, mikroskopisch kleine Blättchen.
Schmp. 178°.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.63, » 5.44.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung orange.

5.2'.3'.4'-Tetramethoxy-2-methyl-1-benzoyl-cumaron,
aus Pyrogallol-trimethyläther, 5-Methoxy-2-methyl-cumarilsäurechlorid
und Aluminiumchlorid unter gelindem Erwärmen.

Aus verdünntem Alkohol hellgelbe, deutlich ausgeprägte Nadelchen.
Schmp. 72--73°.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.42, H 5.62.

Gef. » 67.24, » 5.40.

Konzentrierte Schwefelsäure: Krystalle rot, Lösung schwach orange.

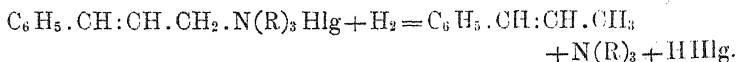
Bern, Universitätslaboratorium.

430. Hermann Emde: Über Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammoniumsalzen.

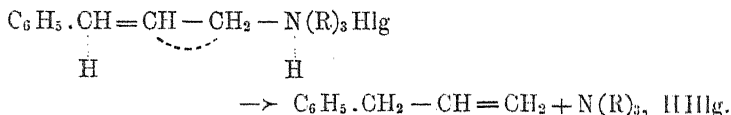
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 7. November 1911.)

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich ein Verfahren zur Darstellung von Propenyl-benzol, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, aus Zimtalkohol angegeben, das in der Spaltung quartärer Cinnamyl-ammoniumsalze durch Reduktion mit Natriumamalgam besteht:



Der Siedepunkt dieses Propenyl-benzols liegt zwischen 167° und 170° und stimmt überein mit dem der meisten sonstwie hergestellten Präparate, jedoch ist zuweilen auch ein höherer Siedepunkt, $174-175^\circ$ bzw. $176-177^\circ$, angegeben worden. Als Verunreinigung, die den Siedepunkt erniedrigt, konnte man für das Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammonium-Verbindungen bis vor kurzem nach der Herstellungsweise höchstens Propyl-benzol, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, Sdp. 157° , vermuten. Neue Beobachtungen von Dupont und Labaune²⁾, sowie besonders von H. Finkelstein³⁾ lassen jedoch auch einen Gehalt an Allyl-benzol, $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$, Sdp. 155° bzw. $156-157^\circ$, erwarten. Betrachtet man nämlich mit H. Finkelstein die einfache Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung als ungesättigt, also additionsfähig, so könnte man sie in den Cinnamyl-aminen als mit der aliphatischen Kohlenstoff-Doppelbindung des Cinnamyl-Restes konjugiert auffassen, und damit erschiene Addition in 1.4-Stellung als möglich, wenn auch nicht als notwendig:



Zur Prüfung wurden etwa 20 g Propenyl-benzol verwandt, die zusammen mit H. Schellbach⁴⁾ durch Reduktion verschiedener Cinnamyl-ammonium-Verbindungen bereitet worden waren. Durch zweimalige fraktionierte Destillation (bei 754 mm) des über Natriumsulfat getrockneten Kohlenwasserstoffs wurden folgende vier Fraktionen erhalten:

¹⁾ B. 42, 2593 [1909].

²⁾ C. 1910, II, 734.

³⁾ »Über die ungesättigte Natur einfacher Bindungen; Vortrag, gehalten auf der 83. Naturforscher-Versammlung, Karlsruhe 1911.

⁴⁾ Ar. 241, 120 [1911].

1. Vorlauf: 2.5 g, Sdp. 165—172°; 2. Hauptfraktion: 8 g, Sdp. 172—178°; 3. Zwischenfraktion: 4 g, Sdp. 173—178°; 4. Nachlauf: 2 g, Sdp. 178—190°.

Als Rückstand verblieb dabei wenig zähflüssiges Öl, das eigenartig roch.

Sämtliche vier Fraktionen hatten ungesättigten Charakter.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde die Ozonid-Spaltung nach Harries benutzt. Bei ihr muß Propenyl-benzol in Benzaldehyd und Acetaldehyd, Allyl-benzol in Phenyl-acetaldehyd und Formaldehyd zerfallen, Propyl-benzol dagegen, wenigstens unter milden Bedingungen, unangegriffen bleiben¹⁾. Als Beispiel mag die Aufarbeitung der Hauptfraktion etwas eingehender beschrieben werden:

Die Eisessiglösung (1:5) der Hauptfraktion wurde in zwei Anteilen unter Eiskühlung solange mit etwa 10-prozentigem Ozon behandelt, bis eine Probe nicht mehr augenblicklich Brom-Eisessig entfärbte; dieser Punkt war nach insgesamt sechs Stunden erreicht. Die Ozonidlösung wurde dann solange auf dem Wasserbade zuerst auf 50°, dann auf 100° erwärmt, bis, nach etwa drei Stunden, sich kein Acetaldehyd mehr entwickelte. Dabei wurde ein Teil des Acetaldehyds in Eiswasser aufgefangen und durch die Rimini'sche Probe (intensive Blaufärbung mit Nitroprussidnatrium und Diäthylamin) identifiziert. Die essigsäure Lösung der Spaltstücke wurde in überschüssige wäßrige Sodalösung gegossen und dieser die neutralen Bestandteile mit Äther entzogen. Die aldehydischen Anteile wurden mit Bisulfit fixiert und aus der Bisulfitverbindung regeneriert; Geruch, Siedepunkt (178—179°) und Azin (Schmp. 92°) erwiesen sie als Benzaldehyd. Der nicht-aldehydische Anteil war sehr gering und schien nur aus unverändertem Ausgangsmaterial zu bestehen. Die wäßrige soda-alkalische Lösung wurde schließlich mit Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und mit Äther erschöpft; der Äther nahm daraus neben Essigsäure nur Benzoesäure auf, die u. a. durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (121—122°) charakterisiert wurde.

Sämtliche vier Fraktionen lieferten bei der Ozonidspaltung Benzaldehyd bzw. Benzoesäure, dagegen keinen Phenyl-acetaldehyd und keine Phenyl-essigsäure. Damit ist bewiesen, daß man für das Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammonium-Verbindungen keine Verunreinigung mit Allylbenzol und sehr wahrscheinlich auch keine mit Propyl-benzol zu befürchten hat; ob die über 173° siedenden Anteile, die bei der Ozonid-Spaltung ebenso wie das Propenyl-benzol Benzaldehyd ergeben, durch Polymerisation des Propenyl-benzols sich bilden, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Aus dem Fehlen des Allyl-benzols im Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammonium-Verbindungen darf man vorerst noch nicht den Schluß

¹⁾ Über die Ozonide des Allyl- und Propenyl-benzols und deren Spaltung vergl. E. Riedl von Riedenstein, Dissertation Kiel 1911, S. 13 und 22.

ziehen, daß der Wasserstoff bei der Spaltung der quartären Cinnamyl-ammonium-Verbindungen durch Natriumamalgam nicht in 1.4-Stellung addiert wird. Denn es ist bekannt, daß Allyl-benzol und seine Abkömmlinge durch Alkalilauge leicht und quantitativ zu den entsprechenden Propenyl-Verbindungen umgelagert werden. Zu beweisen bleibt, ob in den Cinnamyl-aminen die Äthylenbindung die bisher angenommene α , β -Stellung zum Benzolkerne einnimmt oder aber die β , γ -Stellung.

431. J. Houben und Karl M. L. Schultze:
Über Carbithiosäuren. V. Darstellung neuer Carbithiosäure-
ester und von Chlor-carbithiosäure-äthylester:

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. November 1911.)

Seit unserer letzten Mitteilung über einige Ester der Carbithiosäuren hat das Gebiet dieser Körperklasse, deren Vertreter vor einigen Jahren fast völlig unbekannt waren, eine wesentliche Bereicherung erfahren. I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge¹⁾ bzw. Höhn und Bloch²⁾ veröffentlichten eine neue Methode zur Darstellung von Carbithiosäuren, die darin besteht, daß man Aldehyde mit Wasserstoffpersulfid kondensiert und das Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali behandelt. Sie bildet zu der von Houben und Pohl³⁾ angegebenen Methode — Addition von Schwefelkohlenstoff an Organomagnesiumhaloide — eine sehr wertvolle Ergänzung, indem sie gestattet, gerade solche Säuren zu gewinnen, die auf dem Wege über die Magnesiumverbindungen nicht oder schwer zugänglich sind. So gewannen Bloch und seine Mitarbeiter außer der bereits von Houben und Pohl beschriebenen Phenyl-carbithiosäure die *o*-Oxyphenyl-carbithio- oder Dithio-salicylsäure und die *p*-Methoxyphenyl-carbithio- oder Dithio-anissäure und geben im übrigen eine Reihe wichtiger Beobachtungen an, die sie an diesen Verbindungen und ihren Abkömmlingen gemacht haben.

Wir haben uns in Anbetracht der Empfindlichkeit der Carbithiosäuren eingehend vor allem mit ihren Estern befaßt und können im Folgenden über eine Anzahl neuer Carbithiosäureester sowohl der

¹⁾ I. Bloch, F. Höhn und G. Bugge, J. pr. [2] 82, 473 [1910].

²⁾ F. Höhn und I. Bloch, J. pr. [2] 82, 486 [1910].

³⁾ J. Houben und H. Pohl, B. 39, 3219 [1906].

aromatischen wie der aliphatischen Reihe berichten. Unter anderem gewannen wir das Seitenstück zum Essigester, den Dithioessigester, sowie den Dithiopropionsäure-äthylester.

Die Äthylester stellten wir im allgemeinen analog den Methyl-estern her, indem wir wäßrige Lösungen von alkyl- oder aryl-carbithiosäuren Salzen mit Diäthylsulfat behandelten. Indessen tritt hier die Veresterung nicht mit der auffallenden Schnelligkeit ein, die wir bei Anwendung des Dimethylsulfats beobachteten. Es muß deshalb meistens einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Andererseits wirkt überschüssiges Diäthylsulfat nicht in dem Maße zersetzend ein wie Dimethylsulfat, und es ist gewöhnlich nicht nötig, durch Destillation des Carbithiosäureesters mit Wasserdampf das überschüssige Diäthylsulfat zu zerstören. In manchen Fällen kann es mit extrahiert und bei der nachfolgenden Destillation, ohne wesentlichen Schaden zu verursachen, vom Carbithiosäureester getrennt werden, in anderen leitet man nur kurze Zeit Wasserdampf ein, ohne wesentliche Ester Mengen überzutreiben, jedoch derart, daß das überschüssige Äthylierungsmittel zerstört wird.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln erhielten wir namentlich die empfindlichen aliphatischen Carbithiosäureester nur in geringer Ausbeute. Dagegen lassen sich die Dithio-naphthoesäureester rasch und bequem in beträchtlichen Mengen darstellen, d. h. in Ausbeuten von 40–43 % der theoretischen, was in Anbetracht des Umstandes, daß man, vom Brom-naphthalin ausgehend, bis zum Naphthyl-carbithiosäureester sowohl die Synthese der Säure wie deren Veresterung vornehmen muß, als günstig bezeichnet und nicht mit den Zahlen in Vergleich gezogen werden darf, die man bei Veresterung bereits fertig gebildeter Säuren erwartet.

Die verhältnismäßig guten Ausbeuten bei der Darstellung der Dithio-naphthoesäureester sind zum großen Teil dem Umstande zuzuschreiben, daß diese Ester krystallisieren und im Gegensatz zu den flüssigen völlig luftbeständig sind.

Hauptsächlich mußten wir die Eigenschaften der aliphatischen Carbithiosäureester studieren, da wir das Ziel verfolgten, bis zum Anfangsglied der Reihe, dem Hydrocarbithio- oder Dithio-ameisensäureester vorzudringen.

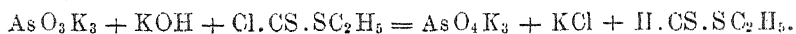
Über das Chlorderivat dieses Esters, den Chlor-dithioameisensäureester, fanden wir in der Literatur bereits Angaben vor, wonach er sich aus Thio-carbonylchlorid und Mercaptan bildet:



Doch ergab sich, daß ganz bestimmte Bedingungen bei Vornahme dieser Operation einzuhalten sind, um einigermaßen befriedigende

Ausbeuten zu erhalten, und daß die als Chlor-dithio-ameisensäureester beschriebene Substanz, von der übrigens Analysen nicht angegeben sind, ganz andere Eigenschaften als die dem reinen Ester zukommenden besaß, so daß wir den Ester zuerst rein erhalten haben.

Um den gechlorten Ester zum Dithio-ameisensäureester zu reduzieren, wandten wir als Reduktionsmittel alkalisches Kaliumarsenit an, das schon von Sandmeyer¹⁾ in ähnlichem Falle und von Klinger²⁾ zur Überführung von Jodoform in Methylenjodid benutzt wurde:



An Stelle des Dithio-ameisensäureesters erhielten wir aber anscheinend eine dimere Verbindung, was wir der Wirkung des Alkalis zuschreiben.

Experimentelles.

Methyl-carbithiosäure-äthylester (Dithio-essigester), $\text{CH}_3.\text{CS}.\text{SC}_2\text{H}_5.$

Aus 100 g Methyljodid, 17.2 g Magnesiumspänen und ca. 300 ccm absoluten Äthers wird in der üblichen Weise eine Methylmagnesiumjodid-Lösung und daraus durch Zugabe von 63.4 g Schwefelkohlenstoff, wie schon beschrieben, eine Lösung von methyl-carbithiosäurem Magnesiumjodid erzeugt. Man gießt die eiskalt gehaltene Lösung auf kleinstückiges Eis und setzt soviel Salmiak-Lösung zu, daß alle Magnesia in Lösung geht, filtriert die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit schnell durch Glaswolle, nimmt die obere Schicht ab und äthert die untere zur Entfernung von Nebenprodukten 2—3-mal aus, am besten mit Äthylperoxyd-freiem Äther. Die wäßrige, rotgelbe Schicht wird mit der Hälfte der berechneten Menge Diäthylsulfat, nämlich mit 54.3 g versetzt und auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden erwärmt. Allmählich entfärbt sich die wäßrige Flüssigkeit, während das Diäthylsulfat sich schwärzlich rot färbt. Dann wird unter möglichstem Abschluß der Luft abgekühlt und mit Äthylperoxyd-freiem Äther dreimal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Mehrmalige Fraktionierung, bei welcher viel Material als Vor- und Nachläufe sowie Rückstand verloren geht, liefert 5 g analysenreinen Dithio-essigester vom Sdp. 42—43° bei 11 mm und vom spezifischen Gewicht $d_4^{16} = 1.036$.

¹⁾ T. Sandmeyer, B. 19, 864 [1886].

²⁾ Nach Angabe im Richter-Anschützchen Lehrbuch der organ. Chemie, Band I (9. Aufl.), S. 221.

0.1245 g Sbst.: 0.1814 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1909 g Sbst.: 0.7448 g SO₄Ba.

C₄H₈S₂. Ber. C 39.94, H 6.71, S 53.35.

Gef. » 39.74, » 6.81, » 53.51.

Theoretisch könnten aus 100 g Methyljodid etwa 86 g Dithio-essigester und da nur die Hälfte des berechneten Diäthylsulfats angewandt wurde, wenigstens 43 g entstanden sein. Es wurden also nur 6 % des Maximalwertes an analysenreiner Substanz gewonnen. Eine ansehnliche, bei 88° unter 10 mm übergelende Fraktion erwies sich als unreines Diäthylsulfat. Zweifellos entsteht aber der Dithio-essigester in weitaus größerer als der gewonnenen Menge. Zur Erzielung eines analysereinen Präparates ist es aber nötig, reichliche Vor- und Nachläufe abzuschneiden.

Der Dithio-essigester ist intensiv gelb gefärbt und von einem deutlich an Essigester erinnernden Geruch. Im Eis-Kochsalz-Gemisch erstarrt der Ester nicht, wohl aber bei der Temperatur der flüssigen Luft. In allen organischen Lösungsmitteln löst er sich leicht mit gelber Farbe. Luft und oxydierende Agenzien greifen ihn rasch an. Deshalb wurde die zur Analyse bestimmte Substanz unmittelbar nach der Destillation in Glaskügelchen eingeschmolzen. Auf diese Weise läßt sich der Ester anscheinend dauernd unzersetzt erhalten.

Kocht man ihn mit wäßrigen Mineralsäuren oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge, so erhält man Essigsäure und Mercaptan.

Äthyl-carbithiosäure-äthylester (Dithio-propionsäure-äthylester), C₂H₅.CS.SC₂H₅.

Es wurde ausgegangen von 100 g Äthylbromid, 22.4 g Magnesiumspänen, 400 ccm absolutem Äther, 70 g Schwefelkohlenstoff, und die Veresterung mit 70.7 g Diäthylsulfat, der Hälfte der berechneten Menge, genau in der oben beschriebenen Menge ausgeführt. So wurden nach mehrmaliger Fraktionierung unter vermindertem Druck 4.5 g, d. h. 3.7 % der theoretischen Menge, an Dithio-propionsäureester gewonnen. Der Siedepunkt lag unter 10 mm Druck bei 60—61°.

0.1623 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.2304 g Sbst.: 0.8034 g SO₄Ba.

C₅H₁₀S₂. Ber. C 44.71, H 7.51, S 47.78.

Gef. » 44.53, » 7.53, » 47.88.

Auch dieser Ester ist intensiv gelb gefärbt, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich und von starkem, charakteristischem Geruch.

Phenyl-carbithiosäure-methylester (Dithio-benzoesäure-methylester), $C_6H_5.CS.SCH_3$.

Diesen Ester haben bereits F. Höhn und I. Bloch¹⁾ aus Benzaldehyd und Wasserstoffsulfid hergestellt, indem sie das primär entstehende Kondensationsprodukt mit alkoholischem Kali in ein dithio-benzoesaures Salz überführten und dieses mit Dimethylsulfat behandelten. Ihrer treffenden Beschreibung haben wir nichts hinzuzufügen.

Wir gingen von 7.7 g Magnesium, 50 g Brombenzol, 150 ccm absolutem Äther, 24.1 g Schwefelkohlenstoff und 30.5 g Dimethylsulfat aus und arbeiteten nach der bei Darstellung des Dithio-essigesters eingehaltenen Vorschrift mit der Abänderung, daß wir das Reaktionsprodukt vor der Fraktionierung mit Wasserdampf behandelten. Es wurde indessen nur solange Wasserdampf eingeleitet, bis das Dimethylsulfat zerstört war, wobei nur eine kleine Menge Ester mit den Wasserdämpfen überging. Die Hauptmenge wurde aus dem Rückstande durch Ausäthern und Fraktionierung im Vakuum gewonnen, nämlich 10 g vom Sdp. 149—154° bei 18 mm. Die zweite Fraktionierung ergab 7 g reinen Esters vom Sdp. 141—142° bei 12 mm. Höhn und Bloch fanden den Sdp. 154—157° bei 22 mm.

Wie die Analysen ergaben, gelingt es nach unserer Methode, den Ester ein wenig reiner zu erhalten, als dies Höhn und Bloch möglich war.

0.1468 g Sbst.: 0.3066 g CO_2 , 0.0637 g H_2O . — 0.1186 g Sbst.: 0.3274 g SO_4Ba .

$C_8H_8S_2$. Ber. C 57.14, H 4.76, S 38.10.

Gef. » 56.95, » 4.82, » 37.91.

Auch wir machten die von Höhn und Bloch mitgeteilte Erfahrung, daß man bei der Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Rohr leicht zu wenig Schwefelsäure findet. Wenn man aber das Einschlußrohr auf mindestens 280° mehrere Stunden lang erhitzt, ist die von den genannten Autoren angewandte Soda-Salpeter-Schmelze unnötig.

Die oben angeführte Ausbeute von 7 g analysenreinem Ester entspricht 13 % der theoretischen.

Der blutrot gefärbte Phenyl-carbithiosäure-methylester geht bei der Temperatur der flüssigen Luft in eine fleischfarbene, feste Masse über.

α -Naphthyl-carbithiosäure-methylester (Dithio- α -naphthoesäure-methylester), $C_{10}H_7.CS.SCH_3$.

Eine aus 50 g α -Brom-naphthalin, 200 ccm absolutem Äther, 6 g Magnesium und 18.3 g Schwefelkohlenstoff dargestellte Lösung von α -naphthyl-carbithiosauerm Magnesiumbromid wird in der beschriebenen Weise zersetzt und mit 30.5 g Dimethylsulfat behandelt, indem man die wäßrige Salzlösung unter häufigem Umschütteln damit auf dem

¹⁾ F. Höhn und J. Bloch, J. pr. [2] 82, 493 [1910].

Wasserbade erwärmt. Ist die Veresterung beendet, so hat sich die wäßrige Lösung entfärbt und ein dunkelrotes Öl gebildet. Dieses wird mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand erstarrt zu gelben Krystallen und wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. So erhält man schöne, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 54° und vom Sdp. 210° bei 15 mm. Beim Schmelzen verwandeln sich die Krystalle in ein dunkelrotes Öl. Die Ausbeute erreicht leicht 40 % der theoretischen.

0.1834 g Sbst.: 0.4439 g CO_2 , 0.0779 g H_2O . — 0.1304 g Sbst.: 0.2807 g SO_4Ba .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2$. Ber. C 66.00, H 4.63, S 29.37.

Gef. » 66.01, » 4.72, » 29.56.

Zur Schwefel-Bestimmung muß die Substanz ca. 10 Stunden mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf mindestens 280° erhitzt werden, da sich sonst mit gewisser Regelmäßigkeit Werte von etwas über die Hälfte der berechneten an Schwefel ergeben. Bestimmung des Schwefels mit Natriumperoxyd nach v. Konek erwies sich wegen des starken Kohlenstoffgehalts der Substanz als wenig vorteilhaft.

Der Ester löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln, denen er eine dunkelrote Farbe verleiht. An der Luft ist er — eine für Carbithiosäureester seltene Eigenschaft — unbegrenzt haltbar.

Wäßrigem Ammoniak gegenüber anscheinend stabil, wird der Ester von alkoholischem Ammoniak langsam angegriffen. Dabei bildet sich in geringer Menge eine weiße Krystallmasse, und es entwickelt sich ein eigenartiger Geruch. Doch kann auch nach längerem Stehen der größte Teil des Ausgangsmaterials wiedergewonnen werden.

α -Naphthyl-carbithiosäure-äthylester (Dithio- α -naphthoesäure-äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CS}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$).

Man geht von 50 g α -Brom-naphthalin, 6 g Magnesium, 200 ccm absolutem Äther, 18.3 g Schwefelkohlenstoff aus und verfährt, wie beim Methylester angegeben, bis zur Alkylierung, gibt dann 37.2 g Diäthylsulfat hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade bis zur Entfärbung der Salzlösung. Der Ester bildet ebenfalls orangegelbe Krystalle, die beim Schmelzen ein dunkelrotes Öl ergeben, löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 39 — 40° . Die Ausbeute erreicht 43 % der theoretischen. Der Ester ist an der Luft völlig beständig.

0.1685 g Sbst.: 0.4148 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.2107 g Sbst.: 0.4265 g SO_4Ba .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_2$. Ber. C 67.18, H 5.21, S 27.61.

Gef. » 67.14, » 5.31, » 27.80.

Verhalten der α -Naphthyl-carbithiosäureester
gegen Säuren und Alkalien.

Gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure sind die α -Naphthyl-carbithiosäureester selbst bei tagelangem Kochen von merkwürdiger Beständigkeit. Selbst wenn sie durch zugesetzten Alkohol in Lösung gebracht sind, werden sie nicht zersetzt.

Kocht man die Ester dagegen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, so ist schon nach kurzer Zeit viel Naphthoesäure gebildet. Daneben entsteht eine erdbeerfarbige Substanz, ein braunes, übelriechendes Öl und Methyl- bzw. Äthyl-mercaptan.

Chlor-carbithiosäure-äthylester (Chlor-dithioameisensäure-äthylester), $\text{Cl.CS.C}_2\text{H}_5$.

Klason¹⁾ gibt an, diesen Ester aus Thiophosgen und Mercaptan dargestellt zu haben. Bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierend, soll er »im Vakuum« bei etwa 100° übergehen und allmählich dunkel und undurchscheinend werden. Analysen führt Klason nicht an, und erst in einer Privatmitteilung an J. v. Braun²⁾ teilt er Genaueres über die Darstellung der Verbindung mit.

Wir verfahren zur Darstellung des Esters folgendermaßen: 13.5 g Äthylsulphydrat werden mit 75 ccm Schwefelkohlenstoff in einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Kolben gemischt und 25 g Thio-carbonylchlorid (käuflisches) im Laufe von 24 Stunden zugetropft. Die langsam Chlorwasserstoff entwickelnde Lösung bleibt noch 2 Tage vor Feuchtigkeit geschützt stehen. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff vorsichtig ab und fraktioniert im Vakuum. Man gewinnt 12 g Chlor-carbithiosäure-äthylester vom Sdp. 80—81° bei 19 mm und 74—75° bei 15 mm, entsprechend 39 % der theoretischen Ausbeute. Daß der reine Ester vorliegt, zeigen die Analysen:

0.3142 g Sbst.: 0.2927 g CO_2 , 0.1031 g H_2O . — 0.2712 g Sbst.: 0.8976 g SO_4Ba . — 0.3064 g Sbst.: 0.3137 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{Cl}$. Ber. C 25.60, H 3.58, S 45.60, Cl 25.21.

Gef. » 25.41, » 3.67, » 45.44, » 25.32.

Die Verbindung ist ein intensiv rotgelbes, scharf riechendes und zu Tränen reizendes Öl, das, vor Luft und Feuchtigkeit geschützt, vollkommen unverändert haltbar ist, auch fast unzersetzt destilliert. Der Schmelzpunkt liegt unterhalb —40°.

Als Nebenprodukt gewinnt man ein bedeutend schwefelreicheres Produkt, in dem der Trithio-kohlensäurester vorliegen dürfte.

¹⁾ P. Klason, B. 20, 2384 [1887].

²⁾ J. v. Braun, B. 35, 3377 [1902].

Denn ein bei 115—125° unter 19 mm übergelender starker Nachlauf ergab bei der Schwefelbestimmung Folgendes:

0.2792 g Sbst.: 1.1110 g SO_4Ba , entsprechend 54.64 % S.

Dieser Prozentgehalt liegt 9 % höher als der des Chlor-carbithiosäure-äthylesters und nähert sich bis auf 3 % dem des Trithio-kohlensäureesters, dem die Fraktion auch im Siedepunkt nahek kommt.

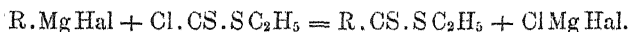
Der Trithio-kohlensäureester bildet sich überhaupt namentlich dann überwiegend, wenn das Gemisch von Mercaptan und Thio-carbonylchlorid nicht stark genug mit Schwefelkohlenstoff verdünnt ist. So erhielten wir aus 20.7 g Thiocarbonylchlorid und Mercaptan mit 50 g Schwefelkohlenstoff nur 6.6 g Chlor-carbithiosäureester neben viel hochsiedender Substanz, während wir in dem oben angeführten Versuch, bei dem wir größere Verdünnung anwandten, weit bessere Ausbeute erzielten.

Betrachtet man daraufhin die Klasonschen Angaben, so fällt es schwer, anzunehmen, es könne unter den von ihm gewählten Verhältnissen eine reichliche Bildung von Trithio-kohlensäureester ausgeblieben sein, und der von J. v. Braun für den nach Klasons Angaben dargestellten Ester angegebene Siedepunkt — 90—110° bei 10 mm — zeigt, daß er auch nicht annähernd rein gewesen sein kann. Denn bei 10 mm liegt der Siedepunkt unterhalb 70°. Da nun außer den oben von uns angegebenen keine Analyse des Esters vorliegt, glauben wir, daß der Klasonsche Ester zum großen Teil aus Trithio-kohlensäureester bestanden hat.

Reaktionen des Chlor-carbithiosäure-äthylesters.

Ähnlich dem Chlor-ameisensäureester läßt sich der Dithio-chlor-ameisensäureester mit Aminosäuren in Reaktion bringen. Schüttelt man z. B. eine wäßrige Lösung von anthranilsaurem Kalium mit dem Chlor-carbithiosäureester, so fällt langsam ein rotes, bald zu zinnoberroten Krystallen erstarrendes Öl aus, das den Dithio-isatosäureester, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, vorstellen dürfte. Die Reaktion verläuft indessen sehr viel langsamer als die analoge des Chlorkohlensäureesters.

Mit Organomagnesiumsalz-Lösungen scheint der Chlor-carbithiosäureester Alkyl- bzw. Aryl-carbithiosäureester zu bilden nach der Gleichung:



Läßt man auf den Chlor-carbithiosäureester eine Lösung von Jodnatrium in Aceton einwirken, wie solche kürzlich von Finkelstein empfohlen wurde, so fällt sehr bald Chlornatrium aus, und die

Lösung nimmt eine braunrote Färbung an, die von entstandenem Jod-carbithiosäureester herrührt.

Reduktion des Chlor-carbithiosäure-äthylesters
mit alkalischer Arsenitlösung.

10 g des gechlorten Esters wurden etwa 24 Stunden lang mit einer Lösung von 7.7 g Arsenik, 18.2 g Ätzkali und ca. 150 ccm Wasser auf der Maschine geschüttelt. Dann war der charakteristische Geruch des Chlor-carbithiosäureesters verschwunden und hatte einem weniger erstickenden Platz gemacht. Das entstandene braune Öl wurde der Reaktionsflüssigkeit durch Äther entzogen und nach Trocknung der Lösung über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Außer einem geringen Vorlauf vom Sdp. 85—100° bei 11 mm wurde ein hellgelbes Öl als Hauptfraktion erhalten, das bei 19 mm und 131—132°, bei 11 mm und 115° sott. Vergleicht man diesen Siedepunkt mit dem des Chlor-carbithiosäureesters — 74—75° bei 15 mm —, so ergibt sich, daß ein monomerer Dithio-ameisensäureester, wie er durch Austausch des Chlors im Chlor-carbithiosäureester gegen Wasserstoff entstehen würde, nicht vorliegen konnte. Doch gaben die Analysen Zahlen, die nicht übermäßig von den für Dithio-ameisensäureester geforderten abweichen:

0.2462 g Sbst.: 0.3163 g CO₂, 0.1459 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.5395 g SO₄Ba.

C₃H₆S₂. Ber. C 33.91, H 5.70, S 60.40.
Gef. » 35.04, » 6.62, » 55.44.

Wahrscheinlich ist durch das bei der Reduktion angewendete starke Alkali, das auf Carbithiosäureester leicht polymerisierend zu wirken scheint, der primär entstehende Dithio-ameisensäureester polymerisiert worden. Damit würde der beobachtete Siedepunkt erklärt sein. Daß bei den Analysen etwas Kohlenstoff zu viel, aber Schwefel zu wenig gefunden wurde, würde durch die Einwirkung der Luft erklärt werden können.

Wir setzen diese Versuche fort und hoffen, durch eine passende Abschwächung des Alkalis bei der Reduktion und gehörige Verdünnung der Reduktionslauge die störende Wirkung des Alkalis aufheben zu können.

432. J. Houben und Karl M. L. Schultze: Darstellung von Orthotrithio-ameisensäureestern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

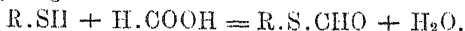
(Eingegangen am 1. November 1911.)

Die zur Darstellung der Carbothio-ameisensäureester von uns benutzte Methode — Schütteln der wäßrigen Alkalisalzlösungen der Carbothio-säuren mit Alkylsulfaten — versagt beim Anfangsglied der Reihe, dem Hydrocarbothio- oder Dithio-ameisensäureester. Denn eine Verbindung der Formel HIMgJ , aus welcher durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff vielleicht ein zur Veresterung geeignetes dithio-ameisensaures Salz gewonnen werden könnte, ist zurzeit nicht bekannt.

Dagegen hätte man die Monothio-ameisensäure und ihre Ester für leicht zugänglich halten sollen. Findet sich doch im Beilstein-schen Handbuch dieser Säure und ihren Abkömmlingen ein besonderer Abschnitt gewidmet¹⁾.

Friedrich Wöhler²⁾ hatte bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleiformiat — dem seinerzeit gewöhnlichen Verfahren zur Bereitung wasserfreier Ameisensäure — eine schwefelhaltige Substanz beobachtet, deren weitere Untersuchung Limpricht³⁾ zur Annahme führte, es liege eine Thioameisensäure vor, trotzdem die Elementaranalysen einen großen Überschuß an Kohlenstoff und Wasserstoff lieferten. Doch geht aus den von Limpricht und auch von Hurst⁴⁾ mitgeteilten Zahlen deutlich genug hervor, daß hier von einer Monothioameisensäure nicht die Rede sein kann. Vielmehr ist die Substanz identisch mit Trithioformaldehyd⁵⁾, und die Monothio-ameisensäure nach Auger⁶⁾ eine flüchtige, schnell sich zersetzende Flüssigkeit, für die weder Konstanten noch Analysen angegeben sind.

Ebensowenig sind Ester der Monothio-ameisensäure bekannt. Deren Darstellung schien aber durch einfache Formylierung der Mercaptane leicht erreicht werden zu können. Denn denkt man sich in einem Mercaptan den Sulfhydryl-Wasserstoff durch die Formylgruppe vertreten, so gelangt man zu einem Ester der Thiol-ameisensäure:



Da nun die Mercaptane den Alkoholen in manchem sehr nahe stehen, die letztgenannten aber fast ganz allgemein durch Kochen mit

¹⁾ Beilsteins Handbuch 3. Aufl., Bd. I, 874.

²⁾ F. Wöhler, A. 91, 125 [1854].

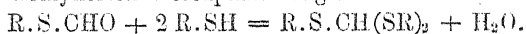
³⁾ H. Limpricht, A. 97, 361 [1856]. ⁴⁾ A. Hurst, A. 126, 68 [1863].

⁵⁾ Auger, Bl. [3] 19, 131 [1898].

⁶⁾ Auger, C. r. 139, 798 [1904].

Ameisensäure in Formiate übergeführt werden, konnte man die Bereitung von Monothio-ameisensäureestern auf diesem Wege für eine leichtere Aufgabe halten, als sich in Wirklichkeit herausgestellt hat.

Vielleicht vollzieht sich zunächst auch die Bildung des Monothio-ameisensäureesters in der eben genannten Weise ganz glatt. Aber da der Thiolester noch eine Aldehyd-Gruppe enthält, tritt in einer zweiten Reaktionsphase eine Mercaptalisierung dieser Gruppe ein, indem sie unter dem Einflusse überschüssiger Ameisensäure mit zwei Molekeln noch nicht formylierten Mercaptans reagiert:



Dadurch entsteht ein vollkommen sauerstofffreier Körper, ein Orthotrithio-ameisensäure-trialkyl- oder -triaryl-ester.

Wenn man von den denkbaren Erklärungen der Reaktion diese annehmen will, müßte man allerdings voraussetzen, daß die zweite Phase sich schneller vollzieht als die erste. Denn selbst bei Anwendung eines großen Überschusses von Ameisensäure und dadurch bedingter rascher Formylierung des Mercaptans ließ sich kein Monothioester, sondern immer nur Trithioester nachweisen.

Als praktisches Ergebnis unserer Versuche fand sich also statt des gewünschten Verfahrens zur Darstellung von Monothio-ameisensäureestern eine recht allgemeine und bequeme Methode, die verschiedensten Trialkyl- und Triaryl-ester der Ortho-trithioameisensäure zu gewinnen. Sogar Mercaptane von recht hohem Molekulargewicht, wie z. B. das α -Thionaphthol, gehen beim Kochen mit Ameisensäure glatt in Orthotrithio-ameisensäureester über, ohne daß etwa eine sterische Hinderung die Reaktion beim Monothioester stehen bleiben ließe. Was die kohlenstoffarmen Mercaptane angeht, so ist es in Anbetracht ihrer niedrigen Siedepunkte — Methylmercaptan z. B. siedet schon bei 6° — und der beim Kochen mit Ameisensäure zu fürchtenden Gerüche ein ganz besonders günstiger Umstand, daß sie schon beim Stehen des Reaktionsgemisches in verschlossener Flasche in Orthotrithio-ameisensäureester übergehen.

In der Literatur finden sich über einzelne Orthotrithio-ameisensäureester schon verschiedene Angaben. Zunächst gewann Gabriel¹⁾ bei einem Versuch, die Reimer-Tiemannsche Reaktion — Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenole — auf Thiophenol zu übertragen, den Orthotrithio-ameisensäure-triphenylester und im Anschluß daran aus Chloroform und Äthylmercaptid den Triäthylester. Zweifellos war aber dieser letztere nicht rein, und auch Claesson²⁾, der ihn auf dieselbe Weise darstellte, gelang die Isolierung nicht.

¹⁾ S. Gabriel, B. 10, 186 [1877].

²⁾ Claesson, J. pr. [2] 15, 176 [1877]. Über den Benzylester vergleiche man Dennstedt, B. 11, 2265 [1878] und 13, 238 [1880].

In neuerer Zeit fand B. Holmberg¹⁾ ein Verfahren, Mercaptane in Orthotrithio-ameisensäureester überzuführen, indem er sie mit Ameisensäureester, Formamid und Ameisensäure kondensierte. Aber er arbeitete unter Zuhilfenahme besonderer Kondensationsmittel — Chlorwasserstoff oder konzentrierte Schwefelsäure —, und diesem Umstande ist es wohl auch zuzuschreiben, daß der von ihm gewonnene Trithio-äthylester noch immer ca. 10° im Siedepunkt von dem nach unserer Methode hergestellten differiert, auch einen »ziemlich unangenehmen Geruch« zeigte, der der reinen Verbindung nicht zukommt. Die Reaktion wird übrigens bereits von Holmberg als eine für die organischen Sulfhydrate allgemein gültige betrachtet. Nur hält er eben die Anwendung von Kondensationsmitteln für unerlässlich.

Demgegenüber ist unser Verfahren eine entscheidende Vereinfachung und eine bei jedem Mercaptan ohne weiteres ausführbare Reaktion, die auch bei olefinischen Sulfhydraten nicht versagen dürfte.

Wir beabsichtigen, sie nicht nur bei Thioglykol-, Thiosalicylsäuren usw. zu untersuchen, sondern auch z. B. bei Thiacetsäure und Carbitiosäuren, kurz solchen Verbindungen, deren Sulfhydryl statt mit einem Alkyl mit einem Acyl verbunden ist.

Experimentelles.

Orthotrithio-ameisensäure-trimethylester, $\text{HC}(\text{SCH}_3)_3$.

5 g Methylmercaptan wurden mit 25 g wasserfreier Ameisensäure zusammengebracht und die klare Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr mindestens 48 Stunden stehen gelassen. In dieser Weise wurden im ganzen 20 g Methylmercaptan behandelt. Nach Verlauf der angegebenen Zeit hatten sich in allen 4 Röhren die Flüssigkeiten in zwei Schichten getrennt, deren obere abgehoben und mit dem Öl vereinigt wurde, das durch Wasser aus der unteren Schicht noch gefällt werden konnte. Die Substanz wurde in ätherischer Lösung getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Außer einem geringen, unter 9 mm Druck bei 91—94° übergehenden Vorlauf, der auch in der Kälte gelb gefärbt war, erhielt man eine bei 96° unter 9 mm Druck übergehende Hauptfraktion, ein in der Wärme gelbes, beim Abkühlen aber farblos werdendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 220° unter allmählicher Zersetzung siedet und bei 16° zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Beim Erwärmen wird die Substanz wieder gelb, beim Erkalten farblos.

0.1417 g Sbst.: 0.1614 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.2391 g Sbst.: 1.0890 g SO_4Ba .

¹⁾ B. Holmberg, B. 40, 1740 [1907].

$C_4H_{10}S_2$. Ber. C 31.11, H 6.53, S 62.36.
Gef. » 31.06, » 6.43, » 62.54.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde der Ester mit rauchender Salpetersäure im Rohr mehrere Stunden auf 280° erhitzt.

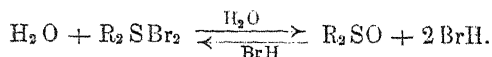
Aus 20 g Methylmercaptan wurden 14 g des analysenreinen destillierten Trithioesters gewonnen, also etwa 66 % der theoretisch möglichen Menge, die 21.4 g beträgt.

Arbeitet man in der oben angegebenen Weise, so ist beim Öffnen der Röhren, wie der Geruch anzeigt, immer noch etwas Mercaptan vorhanden. Der Geruch danach verschwindet indessen völlig, wenn man das Reaktionsgemisch 24 Stunden in der Wasserbad-Kanone erhitzt hat. Es färbt sich dadurch etwas gelb. Die Ausbeute scheint indessen nicht verbessert zu werden.

Der reine Orthotrithio-ameisensäure-trimethylester hat einen charakteristischen, aber keineswegs unangenehmen Geruch.

Einwirkung von Brom auf den Orthotrithio-ameisensäure-trimethylester.

Gibt man zu einer Lösung des Trithioesters in Chloroform eine solche von Brom im gleichen Lösungsmittel, so findet zunächst Entfärbung der Bromlösung, bei weiterer Zugabe Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Zugleich tritt dann wieder eine bräunlichrote, indessen nicht von Brom herrührende Färbung auf. Augenscheinlich findet zuerst eine Addition des Broms, dann auch Substitution von Wasserstoff — sei es in der Methin-, sei es in den Methyl-Gruppen — statt. Die Addition kann wohl nur an die Schwefelatome erfolgen, wodurch Dibromide von Sulfoxyden zu erwarten wären, wie sie z. B. Fromm und Raiziss¹⁾ durch Addition von Brom an Sulfide erhalten haben. Solche Dibromide werden durch Wasser hydrolytisch in Sulfoxyde und Bromwasserstoff gespalten, lassen sich andererseits aus Sulfoxyden mit Chloroform-Bromwasserstoff wieder erhalten:



Versetzt man die aus dem Trithioester mit Brom erhaltene rotbraune Lösung mit einigen Tropfen Wasser, so tritt Entfärbung ein. Beim Einleiten von Bromwasserstoff tritt die Färbung wieder auf. Man deutet die Erscheinung wohl am einfachsten durch Annahme der Spaltung und Rückbildung eines Sulfoxyddibromids.

¹⁾ E. Fromm und G. Raiziss, A. 374, 90 [1910].

Orthotrithio-ameisensäure-triäthylester, $\text{HC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$.

24 g Äthylmercaptan wurden mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht (Intensivkühler), das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, das ausfallende Öl mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Es wurden 14 g reinen Esters vom Sdp. $124\text{--}125^\circ$ bei 11 mm Druck gewonnen, was 56 % der theoretischen Maximalausbeute, die 25 g betragen müßte, entspricht. Unter gewöhnlichem Druck destilliert der Ester unter allmählicher Zersetzung bei ca. 235° .

Holmberg¹⁾ fand den Siedepunkt des von ihm dargestellten Esters etwas abweichend, nämlich Sdp.₂₁ 133° , Sdp.₁₂ 119° , Sdp.₁₀ 116° .

Der von uns dargestellte Ester besaß nur einen schwachen Geruch. Er nahm beim Erwärmen wie der Trimethylester eine mattgelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwand.

Orthotrithio-ameisensäure-tribenzylester, $\text{HC}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Diesen Ester hat Dennstedt²⁾ nach der Methode von Gabriel aus Natriumphenylmercaptid und Chloroform bereits gewonnen. Weit besser und bequemer stellt man ihn aus Ameisensäure und Benzylsulphydrat her. Nach mehrstündigem Kochen des Gemisches scheidet er sich beim Erkalten in weißen Krystallen aus. Aber auch Kochen mit 80-prozentiger Ameisensäure ergibt ihn bald. Doch scheinen sich die letzten Reste des Mercaptans nie ganz umzusetzen. Am leichtesten und beinahe quantitativ bildet sich der Ester durch energisches Emulgieren des Benzylsulphydrates mit der zehnfachen Menge Ameisensäure. Nach 24 Stunden ist das Öl in kleine, weiße Krystalle verwandelt, die unter dem Mikroskop betrachtet sich als kleine, mit Bruchstücken flächiger Kryställchen bedeckte Kugeln darstellen. Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute 92 % der theoretisch berechneten. Denn statt 10.3 wurden ca. 9.5 g erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde etwas über dem von Dennstedt angegebenen gefunden, nämlich statt 98° zu 102.5° . Die Substanz war aus Alkohol krystallisiert.

0.1497 g Sbst.: 0.3783 g CO_2 , 0.0766 g H_2O . — 0.1139 g Sbst.: 0.2102 g SO_4Ba .

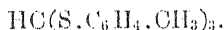
$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_3$. Ber. C 69.06, H 5.80, S 25.15.

Gef. » 68.92, » 5.72, » 25.34.

Der Ester wurde auch durch Erhitzen von Benzylsulphydrat mit wasserfreier Oxalsäure erhalten. Hierbei wird gleich zu Beginn der Operation Kohlensäure abgespalten, also wohl Ameisensäure gebildet, die dann in der bereits erörterten Weise reagiert.

¹⁾ B. Holmberg, B. 40, 1740 [1907].

²⁾ M. Dennstedt, B. 11, 2265 [1878]; 13, 238 [1880].

Orthotrithio-ameisensäure-tri-*p*-kresylester.

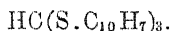
15 g *p*-Thiokresol wurden mit 30 g wasserfreier Ameisensäure 1½ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, worauf das in dem Gemisch schwimmende Öl erstarrte. Die Masse wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge zur möglichen Entfernung des Mercaptans ausgewaschen, dann aus Alkohol kristallisiert und so in schneeweißen Krystallen vom Schmp. 109° erhalten. Der in den meisten Lösungsmitteln lösliche Ester ist, wenn rein, völlig geruchlos.

0.1760 g Subst.: 0.4446 g CO₂, 0.0927 g H₂O. — 0.1765 g Subst.: 0.3223 g SO₄Ba.

C₂₂H₂₂S₃. Ber. C 69.06, H 5.80, S 25.15.

Gef. » 68.89, » 5.89, » 25.07.

Die Ausbeute, die aber sicherlich noch erheblich zu steigern ist, betrug 8 g, d. h. 50 % der theoretischen. Wir haben es vorgezogen, weitere Versuche mit dem *p*-Thiokresol zu unterlassen, da es, abgesehen von seinem höchst üblen, anhaftenden Geruch, bösartige Ekzeme erzeugt.

Orthotrithio-ameisensäure-tri- α -naphthylester,

5 g α -Thionaphthol werden 6 Stunden lang mit der fünffachen Menge wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich die Krystalle des gesuchten Esters aus. Er ist leicht löslich in Ather, Chloroform, Aceton, sehr schwer löslich in Petroläther und Wasser. Holz- und Weingeist lösen ihn sowohl in der Kälte wie in der Wärme gleich wenig. Am besten kristallisiert man ihn aus Eisessig.

Der Schmelzpunkt liegt bei 134°. Die Ausbeute betrug 3.5 g, entsprechend 69 % der theoretisch berechneten von 5.1 g.

Durch Belichtung nimmt der Ester einen grünen Schimmer an, der sich allmählich zu einem lichten Grün verstärkt.

0.1359 g Subst.: 0.3775 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1329 g Subst.: 0.1916 g SO₄Ba.

C₃₁H₂₂S₃. Ber. C 75.86, H 4.52, S 19.62.

Gef. » 75.76, » 4.46, » 19.80.

Versetzt man eine Eisessiglösung des Trinaphthylesters mit Wasser, so fällt der Ester so fein verteilt aus, daß er ähnlich dem Schwefel in der Schwefelmilch schwer abzufiltrieren ist und wie dieser bei durchfallendem Lichte bläulich erscheint.

Versuche zur Darstellung des Orthotrithio-ameisensäure-triallylesters.

Zur Darstellung des Triallylesters wurde zunächst Allylmercaptan mit der 3—5-fachen Menge absoluter Ameisensäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei trat eine Braunfärbung auf. In verschiedenen Versuchen wurde die Dauer des Kochens variiert, zwischen 3—5 Stunden und 20 Stunden. Die Versuche ergaben indessen ganz ähnliche Resultate: Es

wurde außer einem aus Ameisensäure und Mercaptan bestehenden Vorlauf vom Sdp. 25—27° unter 32—24 mm Druck eine Hauptfraktion vom Sdp. 120 bis ca. 127° bei 18 mm gewonnen. Da die Analysen nicht befriedigten, so wurde in einem neuen Versuch Allylsulhydrat mit überschüssiger Ameisensäure 48 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, dann noch 12 Stunden bei 50—65°. Diese Temperatur war so gewählt, um die bei ca. 100° eintretende Zersetzung des Allylsulhydrats zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde nun ohne weiteres im Vakuum destilliert und die Hauptfraktion bei 19 mm Druck und 120—122° aufgefangen. Wie die Analyse ergab, ist die Zusammensetzung dieser Fraktion nicht weit von derjenigen des Triallyl-esters entfernt. Es gelang indessen bis jetzt noch nicht, vollkommen analysenreinen Ester zu erhalten.

0.1802 g Subst.: 0.3361 g CO₂, 0.1361 g H₂O.

C₁₀H₁₆S₂. Ber. C 51.65, H 6.94.

Gef. » 50.87, » 8.45.

Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und besaß charakteristischen Geruch.

433. Julius Schmidt und Eberhard Sauer: Übergänge von der Phenanthrenchinon- zur Phenanthren-Reihe.

[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXXII ¹⁾.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1911.)

Im Verlauf der Untersuchungen in der Phenanthren-Reihe zeigte sich, daß für das Studium der Substitutionsreaktionen beim Phenanthrenchinon die Verhältnisse günstiger liegen als beim Phenanthren. Zunächst ist es bei weitem nicht so empfindlich, wie der Kohlenwasserstoff, zeigt also nicht dessen Neigung zum Verharzen. Auch fallen, da im Phenanthrenchinon die Brückendoppelbindung des Kohlenwasserstoffes nicht mehr vorhanden ist, die durch diese bedingten Additionsreaktionen fort. Da ferner die Isomeriemöglichkeiten im Vergleich mit denen, die der Kohlenwasserstoff bietet, geringer sind, ist die Anzahl der Produkte, welche bei einer Substitutionsreaktion entstehen, geringer, als wenn diese mit dem Kohlenwasserstoff ausgeführt wird. Man konnte deshalb erwarten, daß die Gewinnung der Phenanthren-Derivate wesentlich erleichtert sei, wenn man den Umweg über Phenanthrenchinon einschlägt und nach erfolgter Substitution die Phenanthrenchinon-Derivate wieder in Phenanthren-Derivate zurückverwandelt. Es liegen aber bisher keine Reaktionen vor, welche den Übergang von Phenanthrenchinon- in Phenanthren-Abkömmlinge in so glatter Weise ermöglichen, daß ihnen präparative

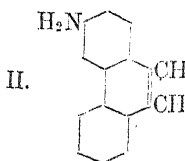
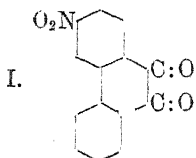
¹⁾ Mitteilungen 1—31 vergl. B. 44, 1488 [1911].

Bedeutung zukommt. Wir haben versucht, derartige Reaktionen auszuarbeiten und fassen die dabei erhaltenen Resultate folgendermaßen zusammen.

1. Es erschien das Nächstliegende, durch Reduktion von Phenanthrenchinon-Abkömmlingen den Übergang der Gruppe CO:CO in CH:CH zu bewirken, denn die längst bekannte Überführung des Phenanthrenchinons in Hydrophenanthrenchinon bedeutet ja schon eine Etappe auf diesem Weg.

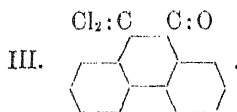
J. Schmidt und seine Mitarbeiter haben auch in mehreren Fällen Substitutionsprodukte des Phenanthrenchinons durch gelinde Reduktion in solche des Hydrophenanthrenchinons überführen können. So gehen 2,7- und 4,5-Dinitro-phenanthrenchinon sehr glatt in 2,7- und 4,5-Dinitro-phenanthrenhydrochinon über, wenn man auf ihre benzolische Lösung freies Phenylhydrazin einwirken läßt. Für die Gewinnung von Phenanthren-Abkömmlingen war damit wenig erreicht, weil diese Hydrophenanthrenchinone außerordentlich empfindlich sind und bei chemischen Eingriffen leicht wieder in die Phenanthrenchinon-Abkömmlinge übergehen. Auch Zinkstaub und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure führen bei ihrer Einwirkung auf Phenanthrenchinon-Abkömmlinge nicht zur Eliminierung des Sauerstoffes, sondern nur zur Bildung von Hydrophenanthrenchinon. Wir mußten also, um den Zweck zu erreichen, uns einem energischen Reduktionsverfahren zuwenden, und es erschien am geeignetsten das Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr.

Wir wählten für die Reduktionsversuche das 3-Nitro-phenanthrenchinon (I). Seine Wahl erschien auch deshalb zweckmäßig, weil für die Gewinnung des Morphols (3,4-Dioxy-phenanthrens) vor allem solche Phenanthrenderivate in Betracht kommen, welche einen Substituenten in 3- oder 4-Stellung enthalten. Tatsächlich konnten wir durch Erhitzen von 3-Nitro-phenanthrenchinon mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 2.0) und Phosphor im Einschlußrohr auf 140° zu 3-Amino-phenanthren (Formel II) vom Schmp. 87° gelangen, das bereits früher von J. Schmidt aus dem 3-Nitro-phenanthren und von A. Werner aus der Phenanthren-3-sulfosäure erhalten wurde.



Bei Ausdehnung der Versuche auf das 4-Nitro-phenanthrenchinon, das gegen alle Eingriffe empfindlicher ist als das 3-Nitro-phenanthrenchinon, zeigte sich, daß es beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr leicht vollkommen zerstört wird, während beim Erhitzen im offenen Gefäß die Reduktion nur bis zum Amido-hydrophenanthrenchinon vorschreitet. Das Ergebnis der gesamten, in dieser Richtung angestellten Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß es in einem oder dem anderen Falle möglich ist, von einem Nitroderivat des Phenanthrenchinons durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr zum entsprechenden Amido-phenanthren zu gelangen, daß aber eine allgemein gültige und praktisch verwendbare Methode für die Gewinnung von Amido-phenanthrenen in diesem Reduktionsverfahren nicht vorliegt.

2. Wie J. Schmidt und H. Lumpp gezeigt haben, ist das Dichlor-phenanthron (III) eine außerordentlich reaktionsfähige Verbindung und daher zur Gewinnung weiterer Phenanthren-Abkömmlinge sehr geeignet¹⁾:

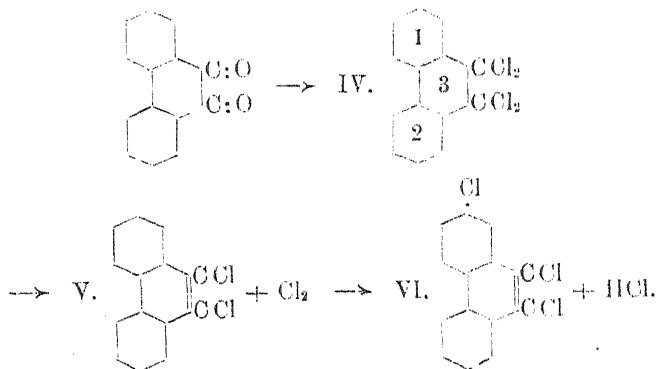


Sie konnten durch Reduktion daraus das 9,10-Chlor-oxy-phenanthren gewinnen, das seinerseits wieder leicht in 3-Brom-9,10-chlor-oxy-phenanthren, in 3-Brom-phenanthrenchinon und in 3-Nitro-phenanthrenchinon überführbar ist. Eine ähnliche Folge von Reaktionen konnte dann O. Spoun²⁾ beim 2-Nitro-phenanthrenchinon realisieren. In diesen beiden Fällen war es bisher nur möglich, eine der beider CO-Gruppen des Phenanthrenchinons in die CCl₂-Gruppe überzuführen, während die andere erhalten blieb und bei der Reduktion zur Bildung der so empfindlichen :C(OH)-Gruppe Veranlassung gab. Wir ließen nun Phosphorpentachlorid auf Phenanthrenchinon im geschlossenen Rohr einwirken. Zahlreiche Versuche ergaben, daß sich bei 200° in befriedigender Ausbeute 2,9,10-Trichlor-phenanthren (VI) bildet. Seine Entstehung ist jedenfalls so zu deuten, daß zunächst die beiden Sauerstoffatome des Phenanthrenchinons durch Chlor ersetzt werden und das 9,9,10,10-Tetrachlor-phenanthren von der Formel IV entsteht. Bei der Temperatur von 200° ist es, wie von vornherein zu vermuten war, aber nicht beständig, sondern spaltet, da bei ihm der Benzolkern 3 kein echt aromatischer, sondern ein

¹⁾ J. Schmidt und Lumpp, B. 41, 4215 [1908]; 43, 423 [1910].

²⁾ O. Spoun, Dissert. Stuttgart 1910.

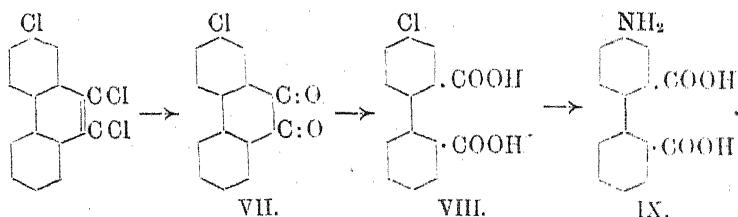
partiell hydrierter ist, 2 Chloratome ab. So entsteht 9,10-Dichlor-phenanthren (V) und aus ihm weiter 2,9,10-Trichlor-phenanthren (VI):



Letzteres läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin rein erhalten und schmilzt dann scharf bei 143—144°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 3,5 g aus 10 g Phenanthrenchinon.

Der Konstitutionsbeweis für das 2,9,10-Trichlor-phenanthren ließ sich auf folgende Weise erbringen.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es ein Monochlor-phenanthrenchinon (VII), daraus folgt in Übereinstimmung mit der Entstehung der Substanz, daß 2 Chloratome an der Brücke des Phenanthrenkerns haften:



Das so erhaltene Monochlor-phenanthrenchinon vom Schmp. 252° (VII) wird bei weiterer Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure aufgespalten, und es entsteht eine Monochlor-diphenensäure (VIII). Diese erwies sich im Schmp. 239—240° und allen übrigen Eigenschaften identisch mit der *p*-Chlor-diphenensäure, welche J. Schmidt und R. Schall¹⁾ aus *p*-Amido-diphenensäure über die Diazverbindung dargestellt haben. Daraus geht hervor, daß in dem

¹⁾ B. 39, 3895 [1906].

Chlor-phenanthrenchinon das Chlor an der Stelle 2 des Phenanthren-Kerns und im Trichlor-phenanthren das noch fragliche Chlor-Atom ebenfalls an dieser Stelle haftet. Also liegen hier das 2-Chlor-phenanthrenchinon und 2.9.10-Trichlor-phenanthren vor.

Die Darstellung des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens bedeutet einen für präparative Zwecke gut brauchbaren Übergang von der Phenanthrenchinon- in die Phenanthren-Reihe. Orientierende Versuche, die mit Substitutionsprodukten des Phenanthrenchinons bisher angestellt wurden, berechtigen zu der Annahme, daß hier eine allgemein gültige Methode vorliegt.

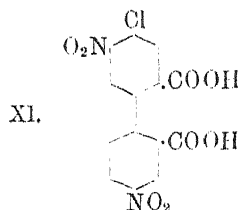
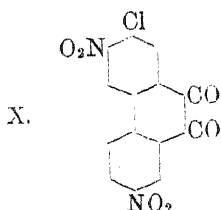
Es ist noch hervorzuheben, daß das 2.9.10-Trichlor-phenanthren und demzufolge auch das 2-Chlor-phenanthrenchinon nach dieser Methode in reinem Zustande erhalten werden. Gerade das vorliegende Beispiel zeigt, wie zweckmäßig es ist, den Umweg über das Phenanthrenchinon einzuschlagen. Denn das 2.9.10-Trichlor-phenanthren und das 2-Chlor-phenanthrenchinon sind in der Literatur schon einmal von J. Schmidt und Schall¹⁾ erwähnt, und es ergab sich nunmehr, daß die damals beschriebenen Präparate nicht rein waren.

Wir haben das 2-Chlor-phenanthrenchinon durch eine Anzahl von Derivaten näher charakterisiert. Von ihnen ist das Kondensationsprodukt mit *o*-Phenylendiamin, also das 2-Chlor-phenanthrophenazin, am besten zur Erkennung des 2-Chlor-phenanthrenchinons geeignet, da es scharf bei 238° schmilzt und in quantitativer Ausbeute entsteht, wenn man die Komponenten in alkoholischer Lösung erhitzt.

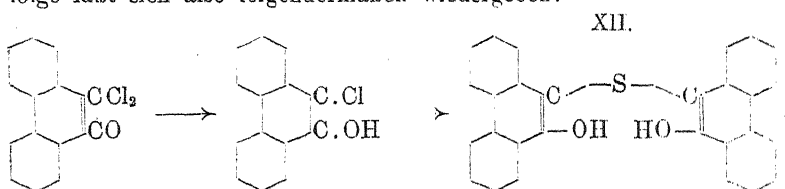
Bei der Nitrierung mit roter, rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) liefert das 2-Chlor-phenanthrenchinon eine Dinitro-Verbindung, deren Konstitution wir nicht aufgeklärt haben. Immerhin konnten wir einigen Aufschluß über die Stellung der Nitro-Gruppen erlangen. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert nämlich die Nitroverbindung eine Chlor-dinitro-diphensäure. Daraus kann mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, daß die beiden Nitro-Gruppen nicht im gleichen Benzolkern des Phenanthren-Rings haften wie das Chlor, denn es hat sich in verschiedenen Fällen gezeigt, z. B. bei dem 2-Oxy-3.4-dinitro-phenanthrenchinon, daß ein mit drei Substituenten beladener Benzolkern des Phenanthrenchinons bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gespalten wird, so daß als Oxydationsprodukt lediglich Phthalsäure entsteht. Berücksichtigt man die bisher bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten, so ist es am wahrscheinlichsten, daß eine der beiden Nitro-Gruppen symmetrisch zum Chlor-Atom, also in Stel-

¹⁾ B. 39, 3891 [1906].

lung 7, die andere in *ortho*-Stellung zum Chlor, also in Stellung 3 haftet. Es kämen hiernach für das 2-Chlor-dinitro-phenanthrenchinon und die entsprechende Diphensäure die beiden Formeln X und XI als die wahrscheinlichsten in Betracht:



3. Einen weiteren Übergang von der Phenanthrenchinon-Reihe zu einem interessanten Phenanthren-Derivat fanden wir bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Dichlor-phenanthron. Wir erhielten das Bis-9-oxy-phenanthryl-10-sulfid von der Formel XII. Seine Entstehung ist so zu deuten, daß das 2,9-Dichlor-phenanthron zunächst zu 9,10-Chloroxy-phenanthren reduziert wird, zwei Moleküle des letzteren treten alsdann mit dem Schwefelkalium in Reaktion. Diese Annahme wurde zur Gewißheit dadurch, daß wir die Schwefelverbindung in besserer Ausbeute erhalten konnten aus 9,10-Chloroxy-phenanthren und Schwefelkalium. Die gesamte Reaktionsfolge läßt sich also folgendermaßen wiedergeben:



Das Bis-9-oxy-phenanthryl-10-sulfid XII bildet fast farblose Kryställchen, die bei 223—224° zu einer braunroten Flüssigkeit schmelzen. Sein Dibenzoyl-Derivat schmilzt bei 262—263°. Das Sulfid ist in Analogie zu setzen zu dem Diphenanthrol-amin, welches J. Schmidt und Lumppe bei Einwirkung von Ammoniak auf 9,10-Chloroxy-phenanthren erhielten. In ihm ist das Schwefel-Atom durch die Imidogruppe ersetzt.

Experimentelles.

Reduktion von 3-Nitro-phenanthrenchinon zu 3-Amido-phenanthren durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor im Einschlußrohr.

Da aus einem Molekül 3-Nitro-phenanthrenchinon bei dieser Reduktion 4 Atome Sauerstoff herausgenommen werden müssen, er-

fordert sie verhältnismäßig große Mengen an konzentrierter Jodwasserstoffsäure, so daß wegen des auftretenden starken Druckes nur geringe Mengen in einem Rohr verarbeitet werden können. In allen Fällen wurde 1 g 3-Nitro-phenanthrenchinon in ein Rohr gegeben. Wir beschränken uns darauf, von den zahlreichen Versuchen einen einzigen näher zu beschreiben. Das überraschendste Resultat war, daß stets zwei isomere 3-Amido-phenanthren-hydrojodide entstehen, welche sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform deutlich unterscheiden, also sicherlich verschieden sind, aber merkwürdigerweise bei der Zerlegung mit Natronlauge ein und dasselbe 3-Amido-phenanthren liefern. Es scheint, daß den zwei isomeren jodwasserstoffsäuren Salzen zwei isomere Amido-phenanthrene entsprechen, von denen das eine so labil ist, daß es, aus dem Hydrojodid in Freiheit gesetzt, sogleich in das stabile 3-Amido-phenanthren übergeht. A. Werner¹⁾ hat tatsächlich zwei verschiedene 3-Amido-phenanthrene hergestellt, von denen das eine weniger beständige bei 143° schmilzt, das andere den Schmp. 87° aufweist. Ähnliche Isomerieerscheinungen wurden von J. Schmidt und E. Heinle²⁾ beim 9-Amido-phenanthren und von J. Schmidt und Stützel³⁾ beim 9-Amido-fluoren beobachtet.

Am zweckmäßigsten verfährt man zur Reduktion des 3-Nitro-phenanthrenchinons folgendermaßen:

Eine Mischung von 1 g Nitro-phenanthrenchinon und 2 g rotem Phosphor wird in das Einsmelzrohr gegeben und 5 cem rauchende Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 2.0 (unter Eiskühlung gesättigt), nach dem Füllen des Rohres mit Kohlensäure, zugefügt. Man erhitzt das geschlossene Rohr 10 Stunden auf 140°. Es öffnet sich unter starkem Druck. Die Reaktionsmasse ist eine fast weiße Substanz, die man zunächst mit wenig Wasser versetzt und stehen läßt, bis das Jodphosphonium zersetzt ist. Hierauf kocht man sie solange mit Wasser aus, bis sie fast vollständig gelöst ist. Gewöhnlich bleiben nur geringe Mengen einer dunklen Schmiere zurück. Aus der heißen Lösung, deren Volumen ca. 150 cem beträgt, scheiden sich beim Erkalten zunächst glänzende, rhomboederförmige Kryställchen ab (Krystallisation I). Das Filtrat wird auf ca. 30 cem eingedampft; beim Erkalten der so konzentrierten Lösung scheiden sich in reichlicher Menge feine weiße Nadeln ab (Krystallisation II). Die erste Krystallisation zeigt den Schmp. 140°, während die zweite, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausmacht, bei 244—245° schmilzt.

Beide liefern beim Verreiben mit Natronlauge ein und dasselbe 3-Amido-phenanthren, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin fast weiße Krystallblättchen vom Schmp. 87° bildet.

¹⁾ A. Werner, A. 321, 313.

²⁾ J. Schmidt und E. Heinle, B. 44, 1488 [1911].

³⁾ J. Schmidt und Stützel, B. 41, 1243 [1908].

0.1776 g Subst.: 12.0 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.83.

Herstellung des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200°.

10 g Phenanthrenchinon werden mit 20 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid gemischt und in ein Einschlußrohr eingefüllt. Häufig tritt schon beim Zuschmelzen des Rohrs, veranlaßt durch das Umschütteln und die Wärme der Hand, Reaktion ein. Dabei vollzieht sich der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch 2 Chloratome, die Bildung von 9.9-Dichlor-phenanthron.

Diese Umsetzung gibt sich daran zu erkennen, daß die Mischung sich stark erwärmt, schmilzt und unter Verdampfen von Phosphoroxychlorid auf-siedet. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet und die Masse erstarrt¹⁾. Um beim Zuschmelzen des Rohres nicht durch die Dämpfe von Phosphor-pentachlorid belästigt zu werden, führt man die Reaktion schon vorher durch schwaches Anwärmen mit der rußenden Flamme herbei und schließt das Rohr erst, wenn es wieder erkaltet ist. Es wird 9—10 Stunden auf 200° erhitzt, und öffnet sich unter schwachem Druck. Das Reaktionsprodukt ist ein schwarzer, nicht völlig fester Kuchen, der sich leicht aus dem Rohr entfernen läßt. Er wird zur Zersetzung der Phosphorchloride in ein Becherglas mit Wasser gebracht und einige Stunden sich selbst überlassen, wobei er allmählich erhärtet. Man arbeitet ihn danach noch einige Zeit in einer Reibschale mit Wasser kräftig durch und erhält so schließlich eine pulverige, schwarzgrüne Masse, die mit Wasser vollständig gewaschen und scharf ab-gesaugt wird. Die trockne Masse wiegt ca. 14 g, sie schmilzt bei 140—150° unter Zersetzung. Sie wird zweimal mit je 100 ccm Eisessig ausgekocht, wobei 6 g eines graugrünen Rückstandes bleiben, der zwischen 230—235° schmilzt und nicht weiter untersucht wurde. Aus der heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten ca. 5 g rohes Trichlor-phenanthren ab. Es schmilzt bei 135°; man kann durch Einengen der Eisessigmutterlauge noch etwa 1 g weniger reines Produkt erhalten. Die Gesamtmenge des Trichlor-phenanthrens wird zur weiteren Reinigung aus 300 ccm Alkohol umkrystal-lisiert.

Man erhält dabei im ganzen ca. 3.5 g Trichlor-phenanthren vom Schmp. 143—145°, welches ein bräunlichgelbes Krystallmehl bildet und für präparative Zwecke rein genug ist. Um es vollständig rein zu erhalten, wird es nochmals aus hochsiedendem Ligroin umkrystal-lisiert. Es bildet dann rein weiße Nadelchen vom Schmp. 144—145°.

0.1889 g Subst.: 0.4160 g CO_2 , 0.0470 g H_2O . — 0.2133 g Subst.: 0.3218 g AgCl.

$C_{14}H_9Cl_3$. Ber. C 59.70, H 2.15, Cl 37.78.

Gef. » 60.06, » 2.78, » 37.30.

¹⁾ Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol konnte das Reak-tionsprodukt rein in gelblichweißen Krystallblättchen erhalten werden. Schmp. 168° wie Dichlor-phenanthron. Vergl. auch Lachowicz, J. pr. [2] 28, 168.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Äther, schwerer in Eisessig und Ligroin, noch schwerer in Alkohol.

Bisweilen erhält man eine geringere Ausbeute. Dies rührt davon her, daß das Rohprodukt nicht genügend mit Wasser behandelt war. In diesem Falle bilden sich dann beim Auskochen mit Eisessig zähe Massen, die sich schlecht extrahieren lassen.

Oxydation des 2.9.10-Trichlor-phenanthrens zum 2-Chlor-phenanthrenchinon, Nachweis der Stellung 9.10 für 2 Chloratome.

5 g Trichlor-phenanthren werden durch Kochen in 150 ccm Eisessig gelöst und eine Chromsäurelösung, bestehend aus 20 g Chromsäure, 50 ccm Wasser und 50 ccm Eisessig, ohne weiteres Erwärmen zutropfen gelassen. Die Flüssigkeit wird noch $\frac{1}{4}$ Stunde (im ganzen $\frac{1}{2}$ Stunde) gekocht. Man gießt darauf die noch heiße Lösung in $\frac{1}{2}$ l Wasser, läßt den entstehenden gelben Niederschlag absitzen, entfernt die überstehende Flüssigkeit und saugt ab.

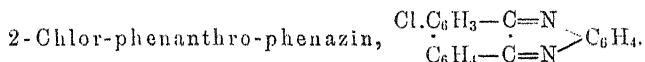
Menge des Rohprodukts ca. 1.7 g; es schmilzt zwischen 200° und 215° . Nach Umkrystallisieren aus Eisessig (25 ccm auf 1 g) erhält man die Substanz in gelbroten Krystallnadeln vom Schmp. $252-253^{\circ}$. Menge ca. 1 g. Bisweilen erhält man beim Umkrystallisieren keine Krystallnadeln, sondern warzenförmige Aggregate, die einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt aufweisen. In solchen Fällen ist die Oxydation nicht vollständig verlaufen.

0.1642 g Sbst.: 0.4140 g CO_2 , 0.0453 g H_2O . — 0.2628 g Sbst.: 0.1705 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 69.34, H 2.92, Cl 14.63.

Gef. » 68.97, » 3.08, » 15.04.

Das 2-Chlor-phenanthrenchinon ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen leicht in Benzol. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgenommen und bildet eine schmutzig-grüne Lösung, aus der es durch Wasser in feiner Verteilung wieder ausgefällt wird.



Diese Verbindung eignet sich, da sie gut krystallisiert und in befriedigender Ausbeute erhalten wird, am besten zur Charakterisierung des 2-Chlor-phenanthrenchinons.

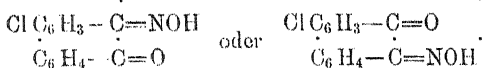
0.3 g der Substanz werden mit 0.4 g o-Phenylendiamin-Chlorhydrat in 50 ccm Alkohol 4 Stunden rückfließend gekocht und nach dem Erkalten abfiltriert. Nach Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff (50 ccm pro 1 g) erhält man die Substanz in weißlichen Blättchen vom Schmp. 238° .

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön carminroter Farbe, die durch Zusatz von Nitraten nicht verändert wird. Beim Verdünnen mit Wasser fällt sie wieder aus.

0.1408 g Subst.: 11.4 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{20}H_{11}ClN_2$. Ber. N 8.90. Gef. N 9.16.

2-Chlor-phenanthrenchinon-monoxim,



0.5 g 2-Chlor-phenanthrenchinon wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert, 0.15 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung zugesetzt und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde sodann bis auf den vierten Teil abdestilliert, beim Erkalten schied sich ein gelbgrüner Körper aus. Schmp. 180—185°. Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man noch 0.1 g der Substanz, aber von mehr gelber Farbe, welche bei 170—175° schmolz.

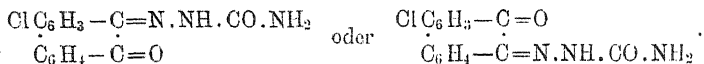
Das Oxim ist in Alkohol und Eisessig löslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0.1788 g Subst.: 10.4 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{14}H_8O_2ClN$. Ber. N 6.30. Gef. N 6.64.

Vielleicht liegt in der erhaltenen Substanz ein Gemisch von verschiedenen isomeren Oximen vor.

2-Chlor-phenanthrenchinon-semicarbazon,



0.5 g 2-Chlor-phenanthrenchinon wurden in 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat in wenig Wasser zugesetzt. Das Chlor-phenanthrenchinon verschwand allmählich, und die Lösung wurde heller. Nach einstündigem Kochen destillierte man den Alkohol bis auf ca. 50 ccm ab und überließ die Lösung der Krystallisation, wobei sich hellgelbe, feine Nadeln ausschieden. Schmp. 220°.

0.2008 g Subst.: 24.4 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{14}H_{10}O_2ClN_3$. Ber. N 14.02. Gef. N 13.92.

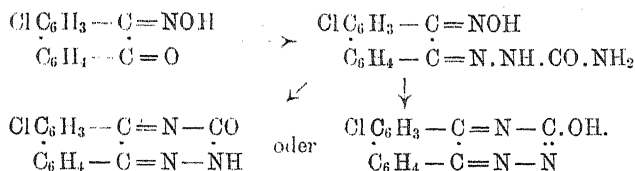
Bei weiterem Einengen zeigen sich in der Mutterlauge neben den feinen Nadelchen des zuerst erhaltenen Semicarbazons einige Drusen von größeren, helleren Nadeln, die den Schmp. 180° aufweisen. Wegen der geringen Menge konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden. Vielleicht liegt hier das Isomere der ersten Verbindung gemäß den oben angeführten Formeln vor.

6-Chlor-phenanthro-3-oxy-triazin¹⁾.

Wie neuerdings J. Schmidt und seine Mitarbeiter gefunden haben, bilden sich Derivate des hypothetischen Phenanthro-triazins bei Einwirkung des Semicarbazid-Chlorhydrats auf Phenanthrenchinon-monoxim und seine Kernsubstitutionsprodukte. Die Reaktion ist so zu deuten, daß das jeweils zunächst auftretende Monoxim-monosemicarbazon unter Abspaltung von Hydro-

¹⁾ Bezüglich der Nomenklatur vergl. man B. 44, 276 [1911].

xylamin Ringschluß erleidet. Die Reaktionsfolge ließ sich auch auf das 2-Chlor-phenanthrenchinon-oxim anwenden:



0.5 g 2-Chlor-phenanthrenchinon-oxim wurden mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat in 100 ccm Alkohol suspendiert und unter Zusatz von 1 ccm konzentrierter Salzsäure 1½ Tag am Rückflußkühler gekocht. Allmählich sammelte sich eine gelbe Substanz an, die nach Erkalten der Lösung abfiltriert wurde. Nach Einengen erhielt man eine weitere Krystallisation, gleichzeitig nahm die Lösung eine gallertartige Konsistenz an. Die Substanz schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 288° (unter Zersetzung).

0.1172 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 739 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{ClON}_3$. Ber. N 14.92. Gef. N 15.08.

Überführung des 2-Chlor-phenanthrenchinons in *p*-Chlor-diphenssäure.

1 g Chlor-phenanthrenchinon wird in einer Reibeschale mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht und durch allmählichen Zusatz von 50 ccm Wasser unter Umrühren als feine Paste wieder ausgefällt. Sie wird in einen geräumigen Kolben gespült, mit einer wäßrigen Lösung von 5 g Kaliumdichromat versetzt, und diese Mischung 2 Tage am Rückflußkühler gekocht. Dabei verwandelt sich das Chlor-phenanthrenchinon schließlich vollständig in eine körnige, weißliche Masse, die abgesaugt und ausgewaschen wird. Mit 20 ccm *n*-Sodalösung behandelt, geht sie leicht in Lösung, wobei meistens ein geringer Rückstand von unverändertem Ausgangsmaterial bleibt. Nach Filtrieren wird die Chlor-diphenssäure aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure als weißer, flockiger Niederschlag wieder ausgefällt. Sie ist dann rein weiß. Sie schmilzt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol 1:5 bei 240°. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Wasser und besitzt außerordentlich bitteren Geschmack.

Mit Alkalien und Ammoniak bildet sie leicht lösliche Salze. Die neutrale, wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit Silbernitrat und mit Bleiacetat ein schwer lösliches Silber- und Bleisalz.

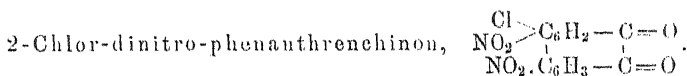
Silbersalz der *p*-Chlor-diphenssäure.

0.5 g der Substanz wurden in wenig Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende Ammoniumsalz wurde in Wasser aufgenommen und mit Silbernitrat in geringem Überschuß versetzt; der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde

mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Er schmilzt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 270° unter Zersetzung.

0.2285 g Subst.: 0.0892 g Ag.

$C_{14}H_7O_8ClAg_2$. Ber. Ag 39.01. Gef. Ag 39.05.



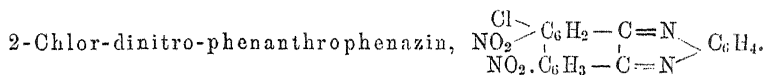
Man kocht 1 g reines 2-Chlor-phenanthrenchinon mit 30 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler, der zweckmäßig durch Schliff mit dem Kolben verbunden ist, und gießt alsdann die Lösung in ca. $\frac{1}{4}$ l Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt als dicker, gelblichweißer Niederschlag ausscheidet. Er wird abgesaugt und ausgewaschen, der Schmelzpunkt ist unscharf bei 240°. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe, glänzende Kryställchen vom Schmp. 274°.

0.1987 g Subst.: 0.3702 g CO_2 , 0.0348 g H_2O . — 0.2052 g Subst.: 15.7 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2111 g Subst.: 0.0950 g AgCl.

$C_{14}H_5O_6N_2Cl$. Ber. C 50.53, H 1.52, N 8.43, Cl 10.66.

Gef. » 50.80, » 1.95, » 8.78, » 11.13.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, dagegen leicht in Benzol.

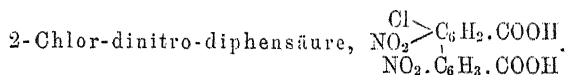


0.5 g 2-Chlor-dinitro-phenanthrenchinon wurden in 150 ccm Alkohol durch Erwärmen gelöst und 0.3 g *o*-Phenylendiamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung zugesetzt. Augenblicklich entstand ein dicker, weißer Niederschlag, der nach Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert wurde.

Nach Umkrystallisieren aus Eisessig zeigt die Substanz, welche jetzt ein weißliches Krystallpulver darstellt, den Schmp. 357°. Sie ist schwer löslich in Eisessig, beinahe unlöslich in Alkohol und Ligroin.

0.1984 g Subst.: 23.8 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{20}H_9O_4ClN_4$. Ber. N 13.84. Gef. N 13.92.



Die Verbindung wurde in gleicher Weise wie die 2-Chlor-diphenssäure dargestellt. Sie zeigt nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 269° und ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln, ebenso in Alkalien, leicht löslich, in Wasser kaum löslich.

0.2500 g Subst.: 0.4210 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.2376 g Subst.: 16.4 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{14}H_7O_8ClN_2$. Ber. C 45.83, H 1.93, N 7.65.

Gef. » 45.93, » 2.23, » 7.86.

Darstellung des Bis-9-oxy-phenanthryl-10-sulfids
(Formel XII, S. 3246) aus 9.10-Chlor-oxy-phenanthren und
9.9-Dichlor-phenanthron.

Wir haben die Einwirkung von alkoholischer Schwefelkaliumlösung sowohl auf 9.10-Chlor-oxy-phenanthren, als auch auf 9.9-Dichlor-10-phenanthron näher untersucht. Dabei ergab sich, daß man in beiden Fällen die gleiche Schwefelverbindung von der oben angegebenen Zusammensetzung erhält.

*A. Einwirkung von alkoholischer Schwefelkaliumlösung auf
9.10-Chlor-oxy-phenanthren.*

5 g 9.10-Chlor-oxy-phenanthren wurden mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm alkoholischer Schwefelkaliumlösung versetzt. Diese war bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Kalilauge bis zur Sättigung. Die Mischung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht und dann abfiltriert. Als Rückstand blieb hauptsächlich Schwefel und Chlorkalium. Das Filtrat trübte sich etwas von ausgeschiedenem Schwefel. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert und schließlich die letzten Reste durch Erwärmen der Reaktionsmasse auf dem Wasserbad in der Porzellanschale entfernt. Als Rückstand blieb eine grünlichschwarze Masse, die wohl unter anderem chinhydronartige Verbindungen enthielt. Sie wurde zur Zerstörung der letzteren mit 10-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd mehrmals zur Trockne eingedampft, wobei sie heller wurde und allmählich zu braunem Pulver zerfiel. Es wurde in Wasser aufgenommen, der Rückstand abfiltriert und bis zur vollständigen Entfernung der anorganischen Salze ausgewaschen. Zur Reinigung wurde er zweimal mit je 150 ccm Alkohol längere Zeit ausgekocht, wobei Phenanthrenchinon in Lösung ging, während eine bräunlichweiße Substanz zurückblieb, von welcher heiß abfiltriert wurde. Diese löste sich in ca. 300 ccm Benzol bei längerem Kochen und schied sich beim Erkalten als hellbraunes Krystallmehl ab, das auf dem Wasserbad getrocknet wurde. Menge 0.8 g. Die Verbindung schmolz bei 223—224° zu einer braunroten Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt blieb auch nach wiederholtem Umkrystallisieren derselbe.

Aus der Mutterlauge konnte beim Einengen noch eine weitere Menge der Substanz erhalten werden, sie war jedoch weniger rein.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich, am meisten löst sie sich noch in Benzol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen mit schmutziggelber Farbe gelöst.

0.2350 g Sbst.: 0.6915 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.2230 g Sbst.: 0.1202 g BaSO₄.

C₂₈H₁₈O₂S. Ber. C 80.34, H 4.35, S 7.65.

Gef. » 80.25, » 4.44, » 7.44.

B. Einwirkung von alkoholischem Schwefelkalium auf 9,9-Dichlor-phenanthron.

Die Behandlung und der Verlauf der Reaktion war im ganzen wie bei Versuch A.

5 g 9,9-Dichlor-10-phenanthron wurden mit 50 ccm Alkohol und 50 ccm alkoholischer Schwefelkaliumlösung 2 Stunden lang gekocht, die Lösung wurde abfiltriert und der Alkohol vollständig entfernt; der mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte, mit Wasser ausgewaschene Rückstand wurde zweimal mit Alkohol ausgekocht und schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 218—219°, nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 223—224°. Menge 0.5 g.

Der Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß hier die gleiche Verbindung vorlag wie die aus 9,10-Chlor-oxy-phenanthren erhaltene.

0.1723 g Sbst.: 0.5082 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₂S. Ber. C 80.34, H 4.35.

Gef. » 80.44, » 4.66.

Konstitutionsbeweis für die Schwefelverbindung.

Aus der Analyse ergab sich die empirische Formel C₂₈H₁₈O₂S. Im einfachsten Fall mußten zwei Phenanthren-Kerne im Molekül enthalten sein, wahrscheinlich verbunden durch ein Schwefel- oder Sauerstoff-Atom. Zunächst mußte Aufklärung darüber geschaffen werden, in welcher Bindung die beiden Sauerstoffatome vorlagen; nach der Entstehungsweise aus Dichlor-phenanthron und Chlor-oxy-phenanthren kamen Keto- und Hydroxyl-Gruppen in Betracht. Zur Prüfung auf Keto-Gruppen wurden Hydroxylamin-, *o*-Phenylendiamin- und Semicarbazid-Chlorhydrat auf die Verbindung zur Einwirkung gebracht, jedoch durchweg mit negativem Erfolg.

Behandlung der Schwefelverbindung mit Natronlauge.

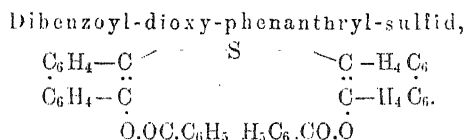
a) *Bei gewöhnlicher Temperatur.* Eine kleine Menge der Substanz wurde mit *n*-Natronlauge durchgeschüttelt und längere Zeit stehen gelassen. Es ging nichts in Lösung.

b) *In der Hitze.* 0.5 g der Substanz wurden mit 50 ccm *n*-Natronlauge einige Zeit unter häufigem Umschütteln gekocht. Ein Teil ging anscheinend in Lösung, der Rest bildete eine schwarze Schmiere. Die Lösung wurde abfiltriert und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, wobei ein weißer Niederschlag

entstand; er wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt unscharf von 200° an, nach Auskochen mit Alkohol 220°. Es lag das unveränderte Ausgangsmaterial vor.

Beim Zusatz der Schwefelsäure trat schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd auf, auch konnte man mit Kaliumjodstärke-Papier schweflige Säure nachweisen; offenbar war bei der Behandlung der Substanz mit Natronlauge und bei der teilweisen Zersetzung in geringer Menge Schwefeldioxyd entstanden, das nun in Freiheit gesetzt wurde

Die Löslichkeit der Substanz in Alkali weist schon auf das Vorhandensein von Hydroxyl-Gruppen hin, mit aller Sicherheit konnten diese durch die Darstellung eines Dibenzoyl-Derivats nachgewiesen werden.



Die Benzoylierung wurde nach der Methode von Schotten-Baumann in ätherischer Suspension durchgeführt. 1 g der Substanz wurde mit 3 g Benzoylchlorid, 100 cem *n*-Natronlauge und 50 cem Äther 5 Stunden lang auf der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Darauf wurde das Reaktionsprodukt, das sich im Aussehen vom Ausgangsmaterial kaum unterschied, durch Filtrieren von Natronlauge und Äther getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Es zeigte, nachdem es längere Zeit mit Alkohol ausgekocht war, den Schmp. 262–263°. In Alkohol, Eisessig und Ligroin ist es kaum löslich, dagegen leicht in Benzol. Zur Befreiung von Spuren des Ausgangsmaterials kann man es in wenig Benzol lösen, von welchem die ursprüngliche Substanz nur sehr schwer aufgenommen wird; aus der filtrierten und stark eingeengten Lösung scheidet es sich wieder aus und ist in diesem Zustand analysenrein. Schmp. 262 – 263°.

0.2244 g Sbst.: 0.7200 g CO₂, 0.1130 g H₂O. — 0.2337 g Sbst.: 0.0910 g BaSO₄.

$C_{42}H_{26}O_4S$. Ber. C 80.51, H 4.18, S 5.11.

Geš. » 80.34, » 5.02, » 5.34.

Durch die Darstellung eines Dibenzoylderivats kann die oben angeführte Formel für die Schwefelverbindung als bewiesen angesehen werden. Die beiden Sauerstoffatome sind in Hydroxyl-Gruppen gebunden, es bleibt also nur noch das Schwefelatom, welches die beiden Phenanthrolreste mit einander verknüpft. Die Tatsache, daß die Verbindung sowohl aus dem 9.10-Chlor-oxy-phenanthren als auch aus dem 9.9-Dichlor-phenanthron entsteht, erklärt sich ungezwungen durch die reduzierende Wirkung des angewandten Schwefelkaliums. Dieses führt zunächst das 9.9-Dichlor-phenanthron teilweise in 9.10-Chlor-oxy-phenanthren über, so daß letzteres tatsächlich in beiden Fällen das Ausgangsmaterial bildet.

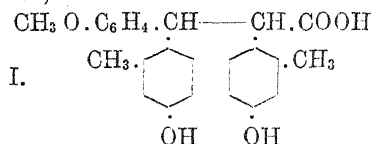
Stuttgart, Labor. f. reine u. pharmazeut. Chemie an der Techn.
Hochschule.

434. R. Stoermer und C. Friemel: Umsetzungen homologer Phenole mit Methyl-cumarsäure-dibromid. (II).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

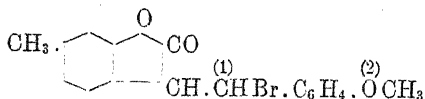
(Eingegangen am 6. November 1911.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ hatten wir nachgewiesen, daß die von Werner²⁾ bei der Einwirkung von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid erhaltene und als Oxyphenyl-cumaran angesprochene Verbindung sich als 2-Methoxy-4'-oxy-stilben herausgestellt hatte, und daß sich homologe Alkyl-cumarsäure-dibromide dem Phenol gegenüber geradeso verhielten. In der weiteren Verfolgung der Reaktion zeigte sich nun, daß von den homologen Phenolen das bisher untersuchte *m*-Kresol sich völlig abweichend verhält. Während Phenol mit Methyl-cumarsäure-dibromid der Hauptsache nach zunächst Methyläther- α -oxyphenyl- β -brom-hydrocumarsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$, gibt, liefert *m*-Kresol keine Spur einer solchen Säure oder des zugehörigen Zersetzungsproduktes, des entsprechenden Stilben-Derivates, wohl aber die durch Kondensation einer solchen bromhaltigen Säure mit einem weiteren Molekül *m*-Kresol entstehende Methyläther-bis-(oxytolyl)-hydrocumarsäure, die, ihrem Verhalten nach, die Konstitution

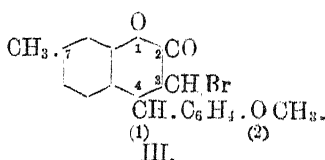


besitzen muß, da sie einer Anhydridbildung nicht fähig ist. Aus Analogiegründen ist wohl ohne weiteres zu schließen, daß zuerst das zum Benzolkern β -ständige Bromatom und danach das α -ständige ersetzt wurde. Trotz vorsichtigen Arbeitens ist es nicht gelungen, eine Säure mit nur einem Oxytolyl-Rest zu erhalten.

Eine zweite, aus dem Reaktionsgemisch isolierte Substanz war bromhaltig, lieferte mit Alkali eine halogenfreie Säure und wurde daher zuerst für die erwartete bromierte Hydro-cumarsäure gehalten. Es zeigte sich aber bald, daß wir es hier mit einem sodaunlöslichen bromierten Lacton zu tun hatten, für das zwei Konstitutionsformeln in Betracht kamen:



II.

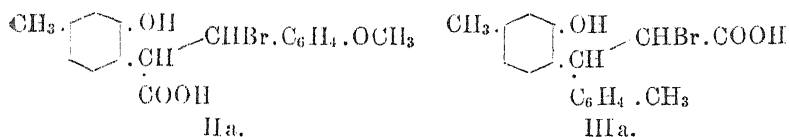


III.

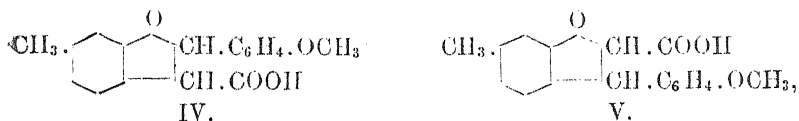
¹⁾ B. 44, 1839 [1911].

²⁾ B. 39, 27 [1906].

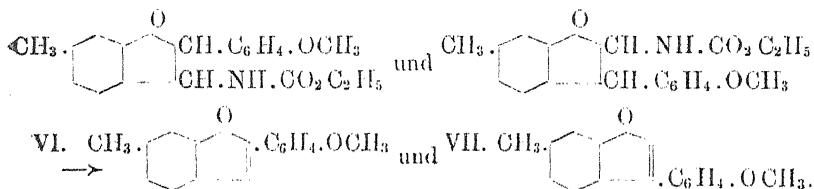
Es mußte also das eine der beiden Bromatome in der *ortho*-Stellung zum Hydroxyl eingegriffen haben. Da die durch Alkali daraus entstandene bromfreie Säure vollkommen gesättigt war und einen alkalilöslichen Ester lieferte, so mußte geschlossen werden, daß sie ringförmig gebaut war, und es konnten, unter Annahme der intermediär entstehenden Zwischenprodukte IIa und IIIa



nur folgende Formeln für sie angenommen werden:



also die zweierstellungs-isomeren *o*-Anisyl-cumaran-carbonsäuren. Da aus der Säure (gerade wie aus der Hydro-cumarilsäure selbst) ohne tiefergreifende Zersetzung Kohlendioxyd direkt nicht abzuspalten war, so versuchten wir zu dem zugehörigen ungesättigten Cumaron zu kommen, indem wir sukzessive ein Molekül Wasserstoff und Kohlendioxyd entfernten. Nach der bekannten Reaktionsfolge von Curtius wurde über den Ester, Hydrazid und Azid hinweg das zugehörige Urethan bereitet, das dann nach Stoermer und König¹⁾ durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das ungesättigte 1- oder 2-*o*-Anisyl-cumaron liefern mußte (VI oder VII):

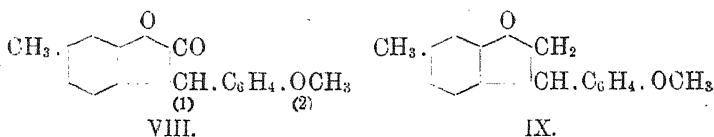


Die in guter Ausbeute erhaltene alkalilösliche Substanz gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine tief orangerote Färbung, nahm zwei Wasserstoffatome auf, widerstand aber der reduzierenden Aufspaltung mit Natrium und Alkohol völlig, was dem Verhalten der 2-Phenyl-cumarone entspricht²⁾, die nur zu Phenyl-cumaranen redu-

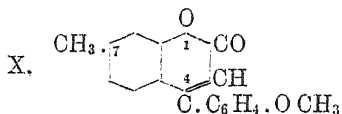
¹⁾ B. 39, 494 [1906].

²⁾ Stoermer und Reuter, B. 36, 3981 ff. [1903]; Stoermer und Kippe, B. 36, 4005 [1903]; Stoermer und Decker, B. 44, 1857 [1911].

ziert, aber nicht, wie die 1-Phenyl-cumarone, zu Oxydiphenyl-äthauen aufgespalten werden. Das bei der Reduktion entstandene *o*-Anisyl-5-methyl-cumaran (IX) war im Gegensatz zu der ungesättigten Verbindung fest und krystallisiert, ein Befund, der in Übereinstimmung steht mit den Beobachtungen von Stoermer und Decker¹⁾, wonach die 2-Aryl-cumarane höher schmelzen, als die nicht hydrierten Verbindungen. Dem Brom-lacton muß daher die Formel III entsprechen und nicht II; trotzdem haben wir, um die Konstitution ganz sicher zu stellen, die Verbindung VII synthetisiert, wobei sich eine völlige Übereinstimmung der synthetischen Substanz wie ihres Hydrierungsproduktes mit den aus dem Bromlacton gewonnenen Verbindungen leicht erweisen ließ. Die Synthese gelang auf dem durch die Arbeiten von Bistrzycki²⁾, sowie von Stoermer, Kippe und Decker (loc. cit.) vorgezeichneten Wege, indem *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit *m*-Kresol zum *o*-Anisyl-*m*-oxytolyl-essigsäurelacton (VIII) kondensiert und dies mittels Phosphorpentasulfid zum 2-Anisyl-5-methyl-cumaron (VII) reduziert wurde.



Eine dritte bei der Einwirkung von *m*-Kresol auf Methyl-cumarsäure-dibromid entstehende Verbindung erwies sich als ein bromfreies Lacton, das als das zu III gehörige Anisyl-tolucumarin,



identifiziert werden konnte, da das bromhaltige Lacton (III) durch Behandeln mit Chinolin in dieselbe Substanz X überging.

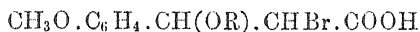
Außer diesen in einer Menge von insgesamt ca. 58 % zu isolierenden Produkten waren in dem Reaktionsgemisch noch nicht krystallisierende Säuren, hochsiedende Phenole und Zersetzungsprodukte des Methyl-cumarsäure-dibromids vorhanden, aus denen Verbindungen einheitlichen Charakters oder krystallinischer Struktur bisher auf keine Weise abgeschieden werden konnten. Nach unserer Kenntnis der von

¹⁾ B. 44, 1857, 1861 [1911].

²⁾ B. 44, 2596 [1911]. Ich bin Hrn. Prof. Bistrzycki, der mir vor dieser Publikation die Dissertation seines Schülers J. Paulus zugänglich machte, zu großem Danke verpflichtet.

Stoermer.

uns sehr oft wiederholten Reaktion erscheint es zweifelhaft, ob darin Substanzen (oder deren Zersetzungsprodukte) enthalten sind, die der Formel



und somit dem Satze von Werner (loc. cit.) entsprechen, daß eine *ortho*-ständige Alkoxygruppe ein zu dem Benzolkern α -ständiges Bromatom zur Umsetzung mit Phenolhydroxylen befähigt. Für die Reaktion zwischen Phenol und Methyl-cumarsäure dibromid mußte eine solche Möglichkeit ausgeschlossen werden, bei der mit *m*-Kresol entspricht das in der Hauptsache zu isolierende Bromlacton III immerhin einer gewissen Reaktionsfähigkeit des fraglichen Bromatoms, nur daß es mit dem zu der Hydroxylgruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatom reagiert, während bei der Bildung der Bis-oxytolyl-säure I offenbar das β -ständige Bromatom sich zuerst mit dem Kresol umsetzt.

Experimentelles.

1. 3-Brom-4-*o*-anisyl-7-methyl-hydrocumarin¹⁾ (III).

Läßt man 20 g Methylcumarsäuredibromid mit 20 g *m*-Kresol innig gemischt ca. 10 Minuten auf siedendem Wasserbade sich umsetzen, so erhält man ein dickflüssiges Reaktionsgemisch, das zweckmäßig zur Trennung der verschiedenen Produkte folgendermaßen verarbeitet wird. Aus seiner Lösung in Eisessig krystallisiert lediglich das Bromlacton aus; verjagt man dann den Eisessig im Wasserdampfstrom und nimmt den Rückstand mit Benzol auf, so krystallisiert aus der Benzollösung zuerst die Dikresylsäure I, nach längerem Stehen das bromfreie Lacton X heraus, die sich leicht weiter reinigen lassen.

Man löst das Reaktionsprodukt in 50 ccm Eisessig, filtriert in eine Krystallisierschale und versetzt mit 25 ccm Wasser, worauf nach mehrstündigem Stehen eine reichliche Krystallabscheidung beginnt, die durch Zusatz von weiteren 5–10 ccm Wasser vervollständigt wird. Nach 24-stündigem Stehen saugt man das Bromlacton ab, bewahrt die essigsäure Flüssigkeit zur Weiterverarbeitung auf und zerstört etwa unverändertes Säuredibromid in der Krystallmasse durch kurzes Behandeln mit Sodalösung. Die auf Ton getrocknete Masse (Schmp. etwa 115°) krystallisiert man aus mäßig verdünntem Eisessig um und erhält so das Bromlacton in Form rechteckiger Täfelchen. Ausbeute etwa 6 g, durchschnittlich 28.4 % der Theorie.

Das Anisyl-methyl-bromhydrocumarin schmilzt in reinem Zustande bei 123°, ist in Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme reichlich löslich, in Ligroin und Petroläther wenig. Sodalösung greift es nicht an.

¹⁾ Bezifferung nach M. M. Richter.

0.2095 g Sbst.: 0.4519 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.4185 g Sbst.: 0.2280 g AgBr.

C₁₇H₁₅O₃Br. Ber. C 58.79, H 4.3, Br 23.06.

Gef. » 58.83, » 4.7, » 23.18.

Löst man das Lacton (6 g) in überschüssiger, ca. 15-prozentiger Natronlauge unter Erhitzen auf dem siedenden Wasserbade (10 Minuten), so erhält man eine auf Zusatz von Wasser klar werdende, gelbe Lösung, aus der Salzsäure eine halogenfreie Säure als schmierige Masse ausfällt, die nach mehrstündigem Stehen fest wird, 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumaran-1-carbonsäure (V). Man trocknet sie auf Ton und krystallisiert sie aus Eisessig um, wobei rhombische Täfelchen vom Schmp. 199° erhalten werden (3 g). Die Säure löst sich in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme mäßig und zeigt in ganz reinem Zustande schwach bläuliche Fluorescenz. Sie bildet auffallenderweise ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz, das aus verdünnter Lösung durch konzentrierte Lauge ausgefällt wird.

0.1529 g Sbst.: 0.4033 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.8, H 5.6.

Gef. » 71.94, » 5.87.

Durch Erhitzen für sich oder mit Natronkalk spaltet sie keine Kohlensäure ab oder nur unter Zersetzung; versucht man die Abspaltung durch Erhitzen mit Piperidin im Ölbad auf 230—240°¹⁾, so entsteht nur das Piperidid der Säure, das bei 148—149° schmilzt und aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen Säulen krystallisiert. Bei der Verseifung gibt es die Säure zurück.

0.1080 g Sbst.: 0.2962 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₂₂H₂₅O₃N. Ber. C 75.2, H 7.1.

Gef. » 74.8, » 7.5.

Diese Cumaran-carbonsäure ist gegen Permanganat völlig beständig, ebensowenig beim Behandeln mit Natriumamalgam. Sie liefert mit Methanol und Salzsäure einen in Alkali völlig unlöslichen Ester, der, zunächst ölig ausfallend, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol sechseckige Tafeln vom Schmp. 75° bildet.

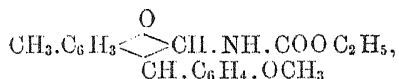
Das Hydrazid der Säure bildet farblose, kleine Krystalle vom Schmp. 110°. Man erhält es, wenn man 4 g des Esters in wenig absolutem Alkohol löst und mit 6 g 50-prozentigem Hydrazinhydrat 5 Stunden lang auf dem Drahtnetz rückfließend kocht. Nach dem Erkalten fällt es auf Zusatz von Wasser aus und läßt sich aus verdünntem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisieren. Ausbeute 3.5 g. In Alkohol, Benzol, Eisessig leicht löslich.

¹⁾ Pfeiffer und Sergiewskaja, B. 44, 1109 [1911].

Größere Schwierigkeiten bereitete zunächst unerwartet die Gewinnung des Azids der Säure. Verfährt man nach der gewöhnlichen Vorschrift von Curtius¹⁾, so erhält man lediglich eine hochschmelzende Verbindung (jedenfalls das Disäurehydrazid, Schmp. 230°), die nicht die Eigenschaften des erwarteten Körpers zeigt. Es liegen hier offenbar dieselben Verhältnisse vor, wie bei der Gewinnung des Hydrazids der Hydrocumarilsäure²⁾. Die Schwierigkeiten sind jedenfalls darauf zurückzuführen, daß bei der Schwerlöslichkeit des Hydrazids in verdünnter Essigsäure die salpetrige Säure nicht genügend Zeit zur Einwirkung hat. Verwendet man daher einen größeren Überschuß an Nitrit und läßt dies in der Eisessiglösung viel länger als sonst üblich einwirken, so gelangt man glatt zum Ziele, ohne Gefahr zu laufen, daß eine weitergehende Veränderung eintritt.

Man löst je 2 g Hydrazid in 100 g Eisessig, versetzt mit 10 g Wasser und kühlt auf 0—3° ab; sodann gießt man unter Umrühren eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 2 g Natriumnitrit (4 Mol.) in 15 g Wasser auf einmal zu und läßt 10 Minuten einwirken. Darauf versetzt man die Flüssigkeit mit soviel Wasser, daß eine bleibende Trübung entsteht; das zuerst ölig sich abscheidende Azid erstarrt dann bald zu kleinen Nadeln. Beginnt die Krystallisation, so fügt man weiter Wasser hinzu, wonach sich bald das gesamte Azid am Boden des Gefäßes krystallinisch ansammelt. Man saugt dann ab, trocknet kurz auf Ton und verarbeitet das Produkt (2 g) ohne Reinigung weiter. Das Azid verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech und entwickelt dabei Dämpfe, deren Geruch deutlich an Phenylisocyanat erinnert.

Kocht man das Azid (2 g) in absolutem Alkohol bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so erstarrt nach dem Abdestillieren des Alkohols der ölige Rückstand bald strahlig-krystallinisch. Das erhaltene Urethan (2 g), das 2-*o*-Anisyl-5-methyl-1-urethyl-cumaran,



bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, farblose, sehr dünne Blättchen vom Schmp. 143—144°, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, weniger in Ligroin und Petroläther.

0.1253 g Subst.: 4.75 ccm N (20°, 769 mm).

C₁₉H₂₁O₄N. Ber. N 4.3. Gef. N 4.46.

Zur Umwandlung des Urethyl-cumarans in das 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumaron (VII) löst man ersteres (8 g) in wenig Alkohol in der Wärme, versetzt die Lösung mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure

¹⁾ J. pr. [2] 50, 285 [1894].

²⁾ Stoermer und König, B. 39, 494 [1906].

und erhitzt sie etwa 10 Minuten unter beständigem Schütteln auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler. Das nach Wasserzusatz völlig ausgeschiedene alkaliumlösliche Öl wird durch Äther entzogen und schließlich im Vakuum destilliert, wo es bei 25 mm Druck bei 220—223° farblos übergeht, beim Abkühlen in Kältemischung aber nicht erstarrt (Ausbeute 5 g).

0.3476 g Subst.: 1.0261 g CO₂, 0.1874 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂ Ber. C 80.7, H 5.9.

Gef. » 80.5, » 6.03.

Beim Zusammenbringen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt die intensiv orangerote Färbung auf, die den 2-Phenylcumaronen eigen ist; beim Erhitzen mit etwas mehr Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit bedeutend dunkler und wird allmählich blaugrün, bei längerem Stehen fast rein blau. Die Erscheinungen sind ganz ähnliche wie bei dem von Stoermer und Hildebrandt¹⁾ schon beschriebenen 2-*p*-Anisyl-4-methyl-cumaron. Auch gegen Permanganat sind beide Körper in Acetonlösung gleich unbeständig.

Die ungesättigte Natur der Substanz zeigt sich leicht beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natrium (4-fache Menge), wobei das beim Verdunsten ihrer Lösungen bald krystallinisch erstarrende 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumaran entsteht. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach blau fluoreszierende, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 96—97°, die in ganz reinem Zustande sich mit konzentrierter Schwefelsäure fast gar nicht mehr färben. Die bei der Darstellung erhaltene alkalische Flüssigkeit bleibt beim Ansäuern völlig klar, es hat also keine Ringsprengung stattgefunden, also in jeder Beziehung eine völlige Analogie mit 2-Phenyl-cumaron und 2-Phenyl-cumaran.

Synthese des 2-*o*-Anisyl-5-methyl-cumarons.

40 g *o*-Methoxy-mandelsäurenitril²⁾ werden mit 40 g *m*-Kresol und 150 ccm 73-prozentiger Schwefelsäure im verschlossenen Kolben 10 Stunden unter häufigem Umschütteln im siedenden Wasserbade erhitzt. Man versetzt danach mit viel Wasser, entfernt die Schwefelsäure, schüttelt die Masse dreimal mit je 500 ccm heißem

¹⁾ B. 44, 1863 [1911].

²⁾ Darstellung nach Kostanecki und Lampe, B. 42, 828 [1909]. Nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Bistrzycki sollte sich das *o*-Methoxymandelsäurenitril mit *m*-Kresol nur sehr schlecht umsetzen (vgl. B. 44, 2615 [1911]), wir fanden indessen, daß unter den obigen Bedingungen das gesuchte Lacton sich leicht in genügender Menge bildet.

Wasser durch und befreit das Produkt durch häufiges Kneten unter fließendem Wasser möglichst vom überschüssigen Kresol. Sodann löst man die pflasterähnliche Masse in 150 ccm Eisessig, versetzt mit wenig Wasser bis zur Trübung und überläßt die Lösung der Krystallisation, die nach 24 Stunden der Hauptsache nach vor sich gegangen ist. Das ausgeschiedene Lacton, das völlig stickstofffrei ist, also kein Säureamid oder -nitril enthält, wird zur Entfernung etwaiger Oxysäure mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Absaugen aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, wonach es farblose, glitzernde Krystalle vom Schmp. 116–119° bildet. Ausbeute ca. 8 g. Trotz wiederholten Umkrystallisierens war ein schärferer Schmelzpunkt nicht zu erzielen.

0.1013 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.40, H 5.80. (Analyse des Hrn. Stockmann.)

Gef. » 74.36, » 5.01.

6 g dieses Lactons wurden nach Stoermer und Decker¹⁾ trocken mit 14.4 g Phosphorpentasulfid im Mörser innig verrieben und am Steigrohr im Rundkolben 15 Minuten im Ölbade auf 200–210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 200 ccm Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und im Dampfstrom 4 Stunden lang destilliert, wobei neben einem gelben Öl ziemlich viel Schwefel mit überging. Das in Äther aufgenommene Öl ließ beim Verdampfen des Lösungsmittels etwas Schwefel auskrystallisieren und zeigte einen üblen Geruch, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich mehr und mehr verlor. Vom Schwefel konnte es durch wiederholtes Aufnehmen mit Äther befreit werden. Dies rohe Produkt (0.5 g) zeigte beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure genau dieselben wechselnden Farberscheinungen wie eine Kontrollprobe mit dem reinen Anisyl-methyl-cumaron. Da der Siedepunkt wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden konnte, wurde die gesamte Menge in absolutem Alkohol mit 1.5 g Natrium (wie oben) reduziert. Der nach Verdünnen mit Wasser gewonnene Ätherauszug wurde verdunstet und der Rückstand mit dem Cumaran vom Schmp. 96° geimpft: sofort begann die Krystallisation, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 96–97°, die, mit dem obigen Körper gemischt, keine Depression gaben.

Damit ist die Konstitution des Bromlactons und des daraus gewonnenen Anisyl-methyl-cumarons einwandfrei bewiesen.

¹⁾ B. 44, 1857 [1911].

2. α, β -Bis-(oxytolyl)-*o*-methoxy-hydrozimtsäure (I).

Die bei der Gewinnung des Bronlactons abfallende essigsäure Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Essigsäure und des *m*-Kresols mehrere Stunden mit Wasserdämpfen behandelt, der Rückstand, nach dem Erkalten eine gelbe spröde Masse, wurde im Mörser zerrieben, auf Ton getrocknet und dann in 50 ccm Benzol auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Erkalten¹⁾ hinterblieb eine krystalline Säure vom Schmp. 265°, die, aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 274° bildete, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol. Ausbeute ca. 13.7% der Theorie, aus 20 g Dibromid meist 2.5 g.

0.1118 g Sbst.: 0.3006 g CO₂, 0.2996 g H₂O.

C₂₄H₂₄O₅. Ber. C 73.5, H 6.1.

Gef. » 73.3, » 6.3.

0.278 g Sbst., in 8.022 g Aceton gelöst, gab eine Siedepunkterhöhung von 0.155°.

Mol.-Gew. Ber. 392. Gef. 371.

Die Säure löst sich ohne Veränderung in konzentrierter Schwefelsäure, scheint einer Anhydridbildung also nicht fähig zu sein. Verestert man sie in der üblichen Weise mit Methylalkohol und Salzsäure, so erhält man den leicht krystallisierenden Methylester, der aus Alkohol kleine Säulen vom Schmp. 225° bildet, leicht löslich ist in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. Er löst sich ferner glatt in Alkalilauge und wird daraus durch Kohlendioxyd unverändert wieder gefällt. Die Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen ließ sich leicht durch die Analyse des *p*-Nitrobenzoyl-Derivats feststellen.

Dies Bis-*p*-nitrobenzoat wurde erhalten, indem wir 2 g des Esters in 5 g 10-prozentiger Natronlauge lösten und die Lösung mit 1.9 g gepulvertem *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzten, das Gemisch eine halbe Stunde unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmten und den alkalilöslichen Rückstand aus Eisessig umkrystallisierten. Man erhielt hellgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 216°, in Alkohol sehr schwer löslich.

0.3150 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 772 mm).

C₂₉H₃₂O₁₁N₂. Ber. N 3.97. Gef. N 4.3.

0.867 g Sbst., in 25.18 g Aceton gelöst, gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.080°.

Mol.-Gew. Ber. 704. Gef. 718.

Aus alledem ließ sich folgern, daß der Säure die angegebene Konstitution (I) zukommt.

¹⁾ Verarbeitung der restlichen Benzollösung siehe unter 3.

3. 4-*o*-Anisyl-7-methyl-cumarin (X)¹⁾.

Aus der Benzollösung, die nach dem Absaugen der vorgenannten Säure hinterblieb, krystallisierte bei längerem Stehen (nach 8—14 Tagen) eine Substanz, die bei etwa 210° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde sie in rhombischen Säulen vom Schmp. 220° erhalten. Beim Kochen mit Sodalösung löste sie sich spurenweise auf, in der Kälte gar nicht; leicht löslich war sie in heißer 10-prozentiger Lauge, wurde aber durch Kohlensäure daraus nicht wieder gefällt. Erst nach 24-stündigem Stehen fiel die Verbindung unverändert und vollständig wieder aus. Schied man sie sogleich durch Salzsäure wieder ab, so war sie teilweise sodalöslich, büßte diese Eigenschaft nach mehrtägigem Liegen aber wieder völlig ein; auch gab sie dann beim Erhitzen Wasser ab und schmolz schließlich wieder bei 220°. Ihren Eigenschaften nach konnte sie somit das zu dem Bromhydrocumarin gehörige Cumarin darstellen, was die Analyse bestätigte. Ausbeute aus 20 g Dibromid: 1.3 g, durchschnittlich etwa 14% der Theorie. Zuweilen waren kleine Mengen dieses Lactons schon dem Bromlacton beigemischt, eine Trennung konnte dann bewirkt werden, indem man das Gemisch in Alkalilauge löste, mit Säure fällte und das gefällte Produkt nach längerem Liegen mit Soda behandelte, wobei sich nur die entstandene Cumaran-carbonsäure wieder löste.

0.1697 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.7, H 5.2.

Gef. » 76.85, » 5.59.

Der Konstitutionsbeweis konnte geführt werden durch Überführung des Bromlactons in die genannte Verbindung durch Behandeln mit Chinolin.

Eine kleine Menge des gebromten Hydrocumarins wurde mit der 10-fachen Menge reinen Chinolins 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung danach mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser versetzt, wobei stark gefärbte Öltropfen sich ausschieden, die sich an die Gefäßwandungen festsetzten. Sie wurden in wenig heißem Eisessig gelöst und schieden sich dann nach längerem Stehen in derben, noch gefärbten Krystallen wieder ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolzen die nun reinweißen Krystalle bei 220—221° und gaben mit dem halogenfreien Lacton gemischt keine Depression.

Das Anisyl-methyl-cumarin löst sich sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und Benzol, mäßig schwer in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, leicht in heißem Eisessig.

¹⁾ Bezifferung nach M. M. Richter.

Der Rest des Kondensationsproduktes, der nach der Entfernung des eben beschriebenen Lactons in der benzolischen Lösung hinterbleibt, bildet nach dem Abdestillieren des Benzols eine zähe, glasige, braune Masse. Nach monatelangem Stehen scheidet sich daraus noch eine gewisse Quantität des zuletzt genannten Cumarins ab, besonders wenn die Substanz mit etwas Äther gemischt stehen bleibt. Die Ausbeute an diesem Körper steigt so auf ca. 14%. Zieht man das Gemisch mit Sodalösung in der Hitze aus, so kann man daraus ein bisher auf keine Weise krystallinisch zu erhaltendes Säuregemisch gewinnen, das beim Erhitzen sehr leicht Kohlendioxyd abgibt und ein Cumaron-ähnlich riechendes Destillat liefert, das bisher noch nicht näher untersucht ist. Der vom Sodauszug hinterbleibende zähe Rückstand enthält ein Gemisch hochsiedender Phenole.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im November 1911.

435. A. C. Vournasos: Über Bismutide und intermetallische Verbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Athen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1911.)

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen unternommen worden, um die Reihen derjenigen Verbindungen zu vervollständigen, die aus Metallen und Elementen mit vorwiegend elektronegativem Charakter, wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium, Bor, Arsen und Antimon, bestehen. Diese Körper reagieren auf Metalle auf direktem Wege nur schwierig oder gar nicht. Die möglichen Verbindungen sind aber sowohl von theoretischen wie praktischen Gesichtspunkten aus sehr wichtig. Derartige Substanzen sind die bis heute bekannten Hydrüre, Nitride, Carbide, Silicide und Boride der Metalle.

Das Studium der Metall-Arsenide und Antimonide ist neueren Datums und weist noch Lücken auf. Diese beiden Elemente mit wechselndem Charakter bilden mit Metallen teils wohldefinierte Verbindungen, die in reiner Form isoliert werden können, teils Legierungen komplexer Konstitution, die sich nicht in einheitliche Substanzen zerlegen lassen. Zur letzteren Klasse gehören z. B. die Reaktionsprodukte, die durch direkte Einwirkung von Arsen auf einige Metalle entstehen und auch die in der Natur vorkommenden Arsenide in der Mehrzahl. Die Arsenide der Alkalimetalle und des Berylliums, wie Aluminiums liefern bei der Zersetzung mit Wasser Arsenwasser-

stoff. Antimonide sind mehrfach in Zusammensetzungen erhalten worden, die einfachen atomistischen Verhältnissen entsprechen, teils durch direkte Einwirkung von Antimon auf Metalle, teils durch Fällung von Metallsalzen mit Antimonwasserstoff, teils durch Reduktion von Antimoniaten oder Antimoniten oder deren Schwefelderivaten. Auch durch Einwirkung von Arsen auf Natrium- resp. Kalium-Ammonium sind derartige binäre Verbindungen, z. B. Na_3As , K_3As , K_2As_4 , erhalten worden¹⁾, die jedoch meist durch Alkaliamide verunreinigt waren. Wenn man bei letzterer Reaktion anstatt des Arsens Arsenwasserstoff verwendet, erhält man keine guten Resultate²⁾. Dagegen hat Lebeau krystallisierte Verbindungen der Zusammensetzung Na_3As , Na_3Sb , Na_3Bi und Na_4Sn erhalten, als er die betreffenden Elemente auf überschüssiges, geschmolzenes Natrium einwirken ließ. Den Überschuß des als Lösungsmittel dienenden Natriums entfernte er durch flüssiges Ammoniak und letzteres durch trocknen Stickstoff. So erhielt er, allerdings unter großen experimentellen Schwierigkeiten, die eben erwähnten Verbindungen; leider gibt er keine näheren Beschreibungen von ihnen, auch fehlen die analytischen Daten.

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Hydride, über die ich bereits in zwei Mitteilungen berichtet habe³⁾, lag mir daran, auch die Wasserstoffverbindungen des Wismuts und Zinns zu erhalten. Zu diesem Zweck beabsichtigte ich zunächst, die Alkaliverbindungen dieser beiden Elemente zu synthetisieren, und dies ist mir in der Tat gelungen; ich konnte nach der gleich zu beschreibenden Methode zum ersten Male gut charakterisierte Bismutide in reiner Form und atomistischer Zusammensetzung erhalten.

Legierungen des Wismuts mit Alkalimetallen sind bereits bekannt; sie wurden teils durch Zusammenschmelzen von Wismut mit Weinstein, teils durch direkte Einwirkung der Elemente auf einander erhalten. Man erhält so Legierungen, deren Zusammensetzung je nach den angewandten Mengen wechselt. Ihre thermische Analyse wurde von Mathewson⁴⁾ ausgeführt; aus der Erstarrungskurve fand er Na_3Bi , Schmp. 775° , NaBi , Schmp. 445° und ein Eutektikum $\text{NaBi} + \text{Bi}$, Schmp. 218° . Ich habe diese Versuche wiederholt und in Übereinstimmung gefunden:

$\text{Bi } 75 \text{ Tle.}, \text{ Na } 25 \text{ Tle.}, \text{ Schmp. } 776^\circ$ (Le Chateliersches Thermolement),
 » 90 » , » 10 » , » 445° ,
 » 95 » , » 5 » , » 214° .

¹⁾ C. r. **127**, 553 [1898]; **129**, 603 [1899].

²⁾ C. r. **130**, 502 [1900]; Bl. [3] **23**, 250. ³⁾ B. **43**, 2264, 2272 [1910].

⁴⁾ Z. a. Ch. **50**, 171 [1906].

⁵⁾ C. r. **152**, Sitzungsbericht vom 13. III. 1911.

Die Verbindung Na_3Bi stellt hier also das Dystektikum dar; diese Verbindung ist krystallinisch und im luftfreien Raum ziemlich beständig.

Die gleiche Verbindung konnte ich auch auf rein chemischem Wege darstellen, und zwar nicht als Schmelze, sondern als krystallinen Niederschlag, auf einem Wege, der in der Reihe der Bismutide und Stannide allgemeiner Anwendung fähig zu sein scheint und auch bei anderen Metallverbindungen Erfolge verspricht, sobald diese einige Bedingungen erfüllen. Die von mir isolierte und als Beispiel gewählte Natrium-Wismut-Verbindung ist nämlich in überschüssigem Natrium nicht löslich, im Gegensatz zum Natriumarsenid Lebeaus, das nach diesem Forscher darin gelöst bleibt.

Wenn man oberhalb des Schmelzpunkts der Verbindung Na_3Bi , also über 776° , arbeitet und bei Gegenwart überschüssigen Natriums, so zersetzt sie sich in die Komponenten; beim Abkühlen der Schmelze scheiden sich Mischkrystalle ab, aber keine isolierbare Verbindung von einheitlicher Zusammensetzung, wie aus der Schmelzkurve deutlich hervorgeht. Aus der so hoch erhitzten Schmelze kann man auch weder durch flüssiges Ammoniak, noch durch irgend ein anderes Mittel eine reine definierte Verbindung herauslösen; Wismut scheidet sich aus den verdünnten Lösungen in den meisten Metallen rein aus¹⁾.

Anders wird das Resultat jedoch, wenn man bei Gegenwart einer Flüssigkeit arbeitet, deren Siedepunkt das Überschreiten einer gewissen Temperatur verhindert. Als solche Flüssigkeit habe ich flüssiges Paraffin gewählt. Abgesehen von der Konstanz der Temperatur bietet dieses Medium noch den Vorteil, daß es die reagierenden Substanzen gegen Oxydation an der Luft schützt.

Wenn man z. B. ein Metall und Wismut getrennt unter Paraffin schmilzt, dann die beiden Elemente, immer unter Paraffin, zusammen gießt, so bildet sich oft ein krystallinischer Niederschlag, der unter richtigen Proportionen der Komponenten eine Verbindung von chemischer Reinheit darstellt. Bei Anwendung von Natrium scheidet sich dabei Na_3Bi ab, das bei der Temperatur des siedenden Paraffins in überschüssigem Natrium unlöslich ist und auch erst weit über dieser Temperatur schmilzt. Diese Verbindung ist die stabilste aller Natrium-Wismut-Verbindungen, wie ja auch aus der thermischen Analyse hervorgeht. Ist umgekehrt ein Überschuß von flüssigem Wismut vorhanden, so löst sich die neue Verbindung darin auf und ruft eine Schmelzpunktserniedrigung hervor, nach Art der sogenannten Kryohydrate; das Maximum wird bei der Zusammensetzung der Schmelze $\text{Na}_3\text{Bi} + 5\text{Bi}$ (Eutektikum 95 % Bi) erreicht. Gibt

¹⁾ Vergl. Heydock und Neville, C. 1891, I, 129.

man von da an weiter Natrium hinzu, so gelangt man zu einem Punkt, bei dem bei der Versuchstemperatur die metallische Flüssigkeit daran gesättigt sein wird; wir erhalten dann wieder das Dystektikum vom Schmp. 776° und der Zusammensetzung Na_3Bi .

Bei anderen Metallen erhielt ich folgende Resultate.

Wismut-Kalium: Die thermische Analyse zeigt die Verbindungen K_3Bi , Schmp. 422° , K_2Bi , Schmp. 554° und K_3Bi , Schmp. 671° , an; mein Verfahren erzeugte die letzte, stabilste Verbindung.

Natrium-Blei. Aus der Erstarrungskurve berechnen sich Na_4Pb , Schmp. 386° , Na_2Pb , Schmp. 405° , NaPb , Schmp. 367° , und Na_2Pb_5 , Schmp. 319° . Ich erhielt die Verbindung Na_2Pb .

Natrium-Zinn. Die Kurve zeigt fünf Punkte an, die den Zusammensetzungen Na_4Sn , Na_2Sn , Na_4Sn_3 , NaSn und NaSn_2 entsprechen. Von diesen fünf Substanzen besitzt NaSn den höchsten Schmelzpunkt (576°), doch vollzieht sich bereits bei 483° eine Umwandlung¹⁾. Die stabilste Verbindung ist hier Na_2Sn , Schmp. 477° . Na_4Sn schmilzt bei 405° , indem es in Na_2Sn zerfällt, NaSn_2 endlich schmilzt bei 305° unter Zersetzung, ebenso wie Na_4Sn_3 , das bei 478° unter teilweisem Schmelzen sich zersetzt. Ich erhielt das stabilste Na_2Sn .

Bei meinem Verfahren kann man selbstverständlich nur diejenigen Elemente benutzen, deren Schmelzpunkt niedriger als der Siedepunkt des Paraffins liegt, das sind von den Metallen die folgenden: Kalium, Natrium, Rubidium, Caesium, Lithium, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Wismut und die Metalloide Phosphor, Selen und Tellur. die untereinander und mit obigen Metallen Phosphide, Selenide und Telluride liefern.

Das neutrale Paraffin erscheint mir nach zahlreichen Versuchen als das geeignetste Liquidum, das man verwenden kann; es wird durch die zu untersuchenden Substanzen in keiner Weise angegriffen, auch bei längerem Erhitzen nicht, und wirkt auch nicht auf sie ein, im Gegenteil es schützt sie vor Oxydation durch den Luftsauerstoff. Ich benutze ein flüssiges Paraffin vom Sdp. 375° , den man leicht auf 400° erhöhen kann, indem man im Vakuum bei 10 mm Druck ein Drittel abdestilliert. Man läßt dann noch 3 Stunden mit 5 % Natrium unter öfterem Umrühren im Wasserbad und gießt nach dem Erkalten die klare Flüssigkeit ab.

Als Beispiel beschreibe ich nachstehend das Verfahren zur Gewinnung des Wismut-Natriums, nach dem sich mit geringen Ausnahmen wohl auch die Metallverbindungen des Phosphors, Selens, Bleis,

¹⁾ Mathewson, Z. a. Ch. 48, 94 [1905].

Zinn, Cadmium und Quecksilbers erhalten lassen werden. Aus den oben erwähnten Gründen muß man einen Überschuß von Alkalimetall anwenden.

Man bringt in einen tiefen Porzellantiegel eine genügende Menge reinen Paraffins, fügt 100 g krustenfreies Natrium¹⁾ hinzu und erhitzt dann auf dem Sandbad langsam bis zum Schmelzen des Metalles und dann auf 300—310°. Wenn man dann in das siedende Paraffin eine Stange chemisch reinen Wismuts hineintaucht, schmilzt dieses, und die herabfallenden Tropfen gelangen mit dem Natrium in Berührung. Es bilden sich sofort metallische Krystalle, die sich wie ein Niederschlag vom flüssigen Natrium trennen, in dem sie unlöslich bleiben. Die Reaktionswärme ist hierbei so groß, daß ohne weitere Zuführung äußerer Wärme das Paraffin ins Sieden gerät. Man kann das Wismut auch in Stücken oder als Pulver hinzugeben, die Hauptsache ist, daß es ganz rein ist. Ich stellte es mir durch Reduktion von Wismutoxalat her und verwandte auf obige Menge Natrium etwa 30 g Wismut, die in kleinen Portionen unter jedesmaligem Umschütteln zugefügt wurden. Die entstandene Wismutverbindung wird mittels eines mit kleinen Löchern versehenen Glas- oder Porzellanlöffels (Schaumlöffels) herausgenommen und in einen mit wasserfreiem Benzol oder Benzin gefüllten Porzellanmörser (zur Entfernung des anhaftenden Paraffins) gebracht, in dem sie zerstoßen wird. Man wäscht dann noch mehrmals mit Benzol oder Benzin nach und, wenn etwa freies Alkalimetall den Krystallen anhaften sollte, mit Amylalkohol oder besser mit flüssigem Ammoniak, doch wird dies nur in seltenen Fällen nötig sein.

Das so erhaltene Natriumbismutid, Na_3Bi , bildet kleine, kristallinische Blättchen von schwarzgrauer Farbe, die 74.95 % Wismut und 24.80 % Natrium enthalten (ber. Bi 75.09 %, Na 24.91 %). Der Schmelzpunkt einer derartig zusammengesetzten Legierung liegt bei 776°; doch kann er nicht direkt gemessen werden, denn das Produkt zersetzt sich schnell bei dieser Temperatur, selbst in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff oder Stickstoff.

Kalium-Bismutid, K_3Bi . Die Bildung dieser Verbindung vollzieht sich, wie die der vorigen; sie ist mit einer starken Wärmeentwicklung und deutlichen Lichterscheinungen verbunden; bei Einwirkung größerer Mengen Wismut auf geschmolzenes Kalium tritt ein gefährliches Schleudern ein, man beschränke sich darum auf ein ganz allmähliches Zufügen. Die neue Substanz bildet kleine, glänzende Krystalle, die 63.17—63.22 % Bi und 36.05—36.15 % K enthalten, während für die obige Formel 63.94 resp. 36.06 % berechnet sind.

¹⁾ unter warmem Paraffin von den Verunreinigungen befreit.

Die Bismutide der Alkalimetalle sind an der Luft leicht oxydabel; sie verwandeln sich dabei schnell in ein schwarzes Pulver, das aus Alkali und Wismutsuboxyd besteht. Auch Feuchtigkeit wirkt auf sie in analoger Weise zersetzend ein. In reinem trockenem Zustande ganz trockner Luft ausgesetzt, entflammen sie; es bildet sich hierbei wismutsaures Alkali von dunkelgelber Farbe; kaltes Wasser wirkt langsam, warmes schneller unter Aufkochen ein. Säuren wirken lebhafter ein; es bilden sich dabei Alkalisalze und freier Wasserstoff, während ein Wismuthydrür hierbei nicht zu entstehen scheint.

Auch Metallsalzlösungen werden durch die Alkalibismutide zersetzt; so reduzieren sie Kupfersalzlösungen unter Abscheidung eines charakteristischen, roten Kupferbismutürs.

Wismuthydrür. Wenn man die Kaliumverbindung des Wismuts in einem Strom ganz reinen und trocknen Wasserstoffes auf $380-400^{\circ}$ erhitzt, so wird Wasserstoff aufgenommen und die Substanz pyrophor. Steigert man die Temperatur aber bis auf 700° , so tritt eine Umsetzung ein; das Kalium verdampft und wird bei dieser Temperatur durch den Wasserstoffstrom mitgerissen, während Wismut mit Wasserstoff verbunden zurückbleibt. Da Glas durch die Kaliumdämpfe angegriffen wird, wurde die Substanz in ein Graphitschiffchen gebracht und dieses in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gestellt; die entweichenden Kaliumdämpfe wurden unter Paraffin geleitet. Das zurückbleibende Hydrür ist in der Wärme pyrophor. Nach dem Erkalten bildet es ein graues, amorphes Pulver, das in einem trocknen Sauerstoffstrom zu Wasser und Wismutoxyd verbrennt. So wurden 1.50—2.10 % Wasserstoff und 97.65—97.84 % Wismut darin gefunden, während ein Wismutwasserstoff der Formel BiH_3 1.42 und 98.57 % verlangt. Eine eingehende Untersuchung dieser Substanz ist im Gange.

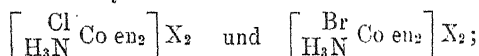
Aus diesem Versuch ist zu schließen, daß das Wismutkalium und andere Metall-Kalium-Verbindungen bei der Einwirkung von Wasserstoff Metallhydrüre liefern können, sofern deren Bildungstemperatur in der Nähe des Punktes liegt, bei dem sich Kalium verflüchtigt. Ich hoffe, daß es mir gelingen wird, die für die anorganische Chemie und besonders die Klassifikation der Elemente so wichtige Reihe der Hydrüre zu vervollständigen. Hierüber wird später berichtet werden.

436. A. Werner:

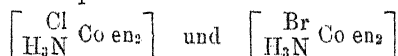
Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. III¹⁾.

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Im Folgenden soll über die Zerlegung einer Diacido-diäthylendiamin-kobalti-Reihe von der allgemeinen Formel: $\left[\begin{smallmatrix} X \\ Y \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] X$ in ihre Spiegelbildisomeren berichtet werden. Wir haben die 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze: $\left[\begin{smallmatrix} 1) \\ 2) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] X$ in die optisch entgegengesetzt aktiven Komponenten spalten können. Theoretisch haben wir es bei dieser Verbindungsreihe mit demselben Fall zu tun, wie bei den in der ersten Mitteilung behandelten 1.2-Chloro-ammin- und 1.2-Bromo-ammin-diäthylendiamin-kobalti-Salzen:

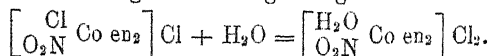


denn das oktaedrisch konstruierte komplexe Radikal: $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ enthält zwei Tetraeder mit den vier verschiedenen Gruppen Co, Cl, NO₂ und en in den Eckpunkten, welche beiden Tetraeder sich infolge der verschiedenen räumlichen Orientierung der beiden Äthylendiamine nicht als Bild und Spiegelbild verhalten. Ein wesentlicher Unterschied in Bezug auf die Chloro-ammin- und Bromo-ammin-Reihe besteht aber darin, daß in der Chloro-nitro-Reihe zwei Säurereste in direkter Bindung mit dem Kobalt-Atom stehen und das komplexe Radikal: $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right]$ infolgedessen einwertig ist, während in den Chloro-ammin- und den Bromo-ammin-Salzen nur ein Säurerest direkt an Kobalt gekettet ist und die komplexen Radikale:



deshalb zweiwertig sind.

Es war zu befürchten, daß sich der Spaltung der 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-Salze Schwierigkeiten entgegenstellen würden, weil das intraradikale Chloratom eine relativ große Reaktionsfähigkeit zeigt und in wäßriger Lösung, infolge von Aquo-Salzbildung, ziemlich schnell in ionogene Bindung übergeht:

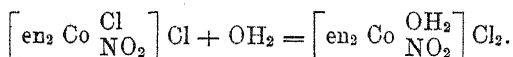


Da sich jedoch die Chloro-nitro-diäthylendiamin-Reihe in Bezug auf Salzbildung vollständig analog verhält wie die 1.2-Dinitro-Reihe, d. h. das *d*-camphersulfonsaure *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt

¹⁾ Vergl. B. 44, 1887, 2445 [1911].

schwer löslich und das *d*-camphersulfonsaure *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt sehr leicht löslich ist, ferner das *d*-brom-camphersulfonsaure *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt schwer löslich und das *d*-brom-camphersulfonsaure *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt leicht löslich ist, so konnten diese Schwierigkeiten, allerdings mit großem Substanzverlust infolge der Bildung von Aquo-Salz, überwunden werden. Das *d*-camphersulfonsaure und das *d*-brom-camphersulfonsaure Salz wurden durch Umsatz des Chloronitrochlorids mit einem Molekül des Silbersalzes dargestellt. Die Schwierigkeit der Beschaffung größerer Mengen der reinen aktiven Verbindungen nach dieser Methode und der große Löslichkeitsunterschied zwischen *d*-camphersulfonsaurem resp. *d*-bromcamphersulfonsaurem *d*- und *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt haben aber dann zur Auffindung einer überraschend einfachen Spaltungsmethode geführt, die selbst in Fällen zum Ziele führt, in denen man infolge der großen Beweglichkeit des intraradikal gebundenen Halogens, vom Umsatz mit Silbersalzen nur noch wenig Erfolg erwarten konnte. Die Methode beruht auf der Fällung der schwer löslichen Camphersulfonate und Brom-camphersulfonate mit Hilfe von camphersulfonsaurem resp. brom-camphersulfonsaurem Ammonium. Im vorliegenden Fall stellt man eine konzentrierte Lösung von 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid dar und versetzt sie mit camphersulfonsaurem resp. brom-camphersulfonsaurem Ammonium, worauf sich nach kurzer Zeit *d*-camphersulfonsaures *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt resp. *d*-brom-camphersulfonsaures *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt abscheidet. Wählt man die Mengenverhältnisse und die Konzentrationen richtig, so kann man schon durch einmalige Fällung die reinen aktiven Verbindungen erhalten, gewiß ein überraschendes Resultat.

Die aktiven Chloro-nitro-diäthylendiamin-Salze zeigen die Erscheinung der Mutarotation. Die Anfangsdrehung bleibt nicht bestehen, sondern nimmt sehr rasch zu, wobei die Farbe der Lösung von rot nach gelb übergeht. Für $[\alpha]_D$ beträgt die Anfangsdrehung 20° , die konstante Enddrehung 52° . Aus der wäßrigen Lösung kann man die Verbindungsreihe, welche die starke Enddrehung zeigt, in Form des Perjodids isolieren. Es hat sich gezeigt, daß dies die *cis*-Nitro-aquo-Reihe ist. Die Mutarotation ist somit auf folgenden Hydratationsvorgang zurückzuführen:



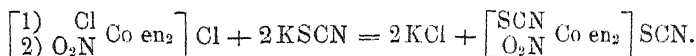
Den aktiven Chloro-nitro-Salzen kommt ferner dadurch ein spezielles Interesse zu, daß sie ohne Verlust der optischen Aktivität

in andere Verbindungsreihen übergeführt werden können. Durch Einwirkung von Natriumnitrit gelangt man z. B. zur 1.2-Dinitro-Reihe, die in der zweiten Mitteilung eingehend beschrieben worden ist. Wichtig war nun, festzustellen, ob dieser Umsatz ohne jeglichen räumlichen Stellungswechsel erfolgt. Das aus dem *l*-Chloro-nitro-chlorid dargestellte Dinitro-Salz ist linksdrehend und das aus dem *d*-Chloro-nitro-chlorid erhaltene rechtsdrehend. Das Drehungsvermögen der dargestellten Dinitro-perchlorate betrug

$$[\alpha]_D = +39^\circ \text{ und } [\alpha]_D = -40^\circ$$

in 1-proz. Lösung, während für die reinen, durch Spaltung der racemischen Dinitro-Reihe gewonnenen Perchlorate $[\alpha]_D = +39^\circ$ und $[\alpha]_D = -39.5^\circ$ gefunden worden ist. Dadurch wird einerseits bewiesen, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten aktiven Chloro-nitro-chloride rein waren, und andererseits, daß der Umsatz dieser Chloro-nitro-chloride mit Natriumnitrit ohne räumlichen Stellungswechsel erfolgt, denn es konnte auch kein Croceo-Salz (1.6-Dinitro-Salz) nachgewiesen werden.

Durch Umsatz von aktivem 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltichlorid mit Rhodankalium konnte ferner die aktive Nitro-isorhodanato-Reihe dargestellt werden:



Die Salze dieser Reihe haben ein viel größeres Drehungsvermögen als diejenigen der Chloro-nitro- und der Dinitro-Reihen, wie sich aus folgendem Vergleich der Drehungsvermögen der Chloride in 1-proz. Lösung ergibt:

$$\begin{array}{ll} \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} & [\alpha]_D = +20^\circ \\ \left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} & [\alpha]_D = +49^\circ \\ \left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{SCN} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl} & [\alpha]_D = -84^\circ \end{array}$$

Die aktiven Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobalti-Salze, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, sollen in einer späteren Mitteilung genauer beschrieben werden.

Experimenteller Teil.

Spaltung der 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-Reihe.

1. Durch Umsatz mit camphersulfonsaurem und bromcamphersulfonsaurem Silber.

Die Spaltungsversuche sind zunächst in derselben Weise durchgeführt worden, wie in der 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalt-Reihe,

also durch Umsatz des racemischen 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-jodids (in frisch bereiteter Lösung) mit *d*-brom-camphersulfonsaurem Silber, wobei sich mit dem Jodsilber das schwerer lösliche *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-camphersulfonat, gemischt mit dem partiellen Racemat abscheidet, während das leichter lösliche *l*-Chloro-nitro-*d*-brom-camphersulfonat in Lösung bleibt. Durch fraktioniertes Ausziehen des Jodsilber-Niederschlages mit kaltem Wasser geht zunächst das partielle Racemat in Lösung, während in den letzten Auszügen reines *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt-*d*-brom-camphersulfonat enthalten ist.

Durch Zusatz von Jodnatrium zu den verschiedenen Auszügen und Bestimmung der spezifischen Drehung der ausgeschiedenen Jodide verfolgt man den Spaltungsvorgang. Sobald die spezifische Drehung des Jodids in 0.32-prozentiger Lösung den Wert von $[\alpha] = +54.7^\circ$ erreicht hat, besteht das noch ungelöste Salz aus der reinen aktiven Form. Man zieht nun mit der genügenden Menge Wasser aus und fällt aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Jodnatrium das reine aktive *d*-Jodid aus. Aus der Lösung des leicht löslichen *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-*d*-brom-camphersulfonats fällt man durch Zusatz von Jodnatrium das schwerer lösliche Jodid aus und führt dieses durch Behandeln mit einer Lösung der berechneten Menge Silber-*d*-camphersulfonat in das schwer lösliche *d*-Camphersulfonat über. Auch hier wird das Jodsilber so lange mit kleinen Mengen von kaltem Wasser ausgezogen, bis das aus dem letzten Auszug mit Jodnatrium gefällte Jodid den Drehungswert von $[\alpha] = -54.7^\circ$ zeigt. Sobald dies eingetreten ist, löst man den Rückstand in der genügenden Menge kaltem Wasser auf und fällt aus dem wäßrigen Auszug durch Zusatz von Jodnatrium das reine *l*-Jodid aus. Die soeben beschriebene Trennungsmethode ist umständlich und verlangt möglichst rasches Arbeiten, weil die Chloro-nitro-Salze in wäßriger Lösung ziemlich schnell in Nitroaquo-Salze übergehen, welche zwar, da das Jodid der letzteren Reihe nicht schwerlöslich ist, die Reinheit des Chloro-nitro-jodids nicht beeinflussen, aber sehr große Verluste an Material bedingen.

2. Durch Fällung mit den Ammoniumsalzen.

Das Bestreben, die soeben hervorgehobenen Schwierigkeiten zu umgehen, und die Beobachtung, daß das camphersulfonsaure *l*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt und das *d*-bromcamphersulfonsaure *d*-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalt schwer löslich sind, haben zur Auffindung folgender neuen Trennungsmethode geführt. Sie beruht darauf, die Lösung eines leicht löslichen Salzes der zu spaltenden Verbind-

dungsreihe mit bromcamphersulfonsaurem Ammonium resp. camphersulfonsaurem Ammonium zu versetzen. Das schwerer lösliche Salz der aktiven Verbindungsreihe scheidet sich dann ab.

Für die Spaltung der 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze wurde in folgender Weise gearbeitet:

Zu einer frisch bereiteten, gesättigten Lösung von racemischem Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorid in eiskaltem Wasser wurde camphersulfonsaures Ammonium hinzugegeben bis zur Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der abgezogen wurde. Sobald sich auf weiteren Zusatz von camphersulfonsaurem Ammonium kein Salz mehr abschied, wurde zur Lösung bromcamphersulfonsaures Ammoniumsalz zugesetzt, wobei sich reichliche Mengen eines bromcamphersulfonsauren Salzes abschieden. Das camphersulfonsaure und das bromcamphersulfonsaure Salz wurden durch Verreiben mit kalter konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht und aus diesen salzsauren Lösungen die Chloride durch Vermischen mit absolutem Alkohol ausgefällt. Die abgeschiedenen Salze wurden abgezogen, in möglichst wenig eiskaltem Wasser aufgenommen und wieder mit camphersulfonsaurem Ammonium resp. bromcamphersulfonsaurem Ammonium gefällt. Die gewonnenen Niederschläge wurden noch zweimal in gleicher Weise in Chlorid und dann in Camphersulfonat resp. Bromcamphersulfonat umgewandelt und vom Chlorid jedesmal die Drehungsgröße für 1-prozentige Lösungen im 2-dm-Rohr bestimmt. Von anfänglich 0.45° für weißes Licht stieg sie auf 0.68° , für rotes Licht von 0.25° auf 0.34° . Letzterer Wert kommt dem reinen Chlorid zu. Am besten bestimmt man die Drehung statt in wäßriger Lösung in halbkonzentrierter Salzsäure, weil in wäßriger Lösung eine zu rasche Änderung der Drehung mit der Zeit eintritt. Die Drehwerte in halbkonzentrierter Salzsäure sind für das reine Chlorid: für rotes Licht 0.32° , für gelbes Licht 0.50° , für weißes 0.5° .

Die spezifischen Drehungen sind somit für Lösungen in halbverdünnter Salzsäure:

$$\begin{array}{ll} d\text{-Salz} . . . & \alpha_D = +0.32^\circ, \quad [\alpha]_D = +16^\circ, \\ & \alpha_D = +0.50^\circ, \quad [\alpha]_D = +25^\circ, \\ l\text{-Salz} . . . & \alpha_D = -0.33^\circ, \quad [\alpha]_D = -16.5^\circ, \\ & \alpha_D = -0.5^\circ, \quad [\alpha]_D = -25^\circ. \end{array}$$

Über den Übergang von aktivem 1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-chlorid in Nitro-aquo-diäthylendiamin-chlorid.

Schon kurze Zeit nach der Bereitung der Lösung des Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltchlorids steigt ihr Drehungsvermögen.

Gleichzeitig geht ihre Farbe von rot nach gelb über. Folgende Daten orientieren über die Drehungsänderung:

Anfangsdrehung:

$$d\text{-Salz} \quad \alpha_G = +0.2^\circ, \quad [\alpha]_G = +10^\circ,$$

$$\alpha_D = +0.4^\circ, \quad [\alpha]_D = +20^\circ,$$

$$\text{Weißes Licht} \quad \alpha = +0.40^\circ, \quad [\alpha] = +20^\circ.$$

Enddrehung:

$$d\text{-Salz} \quad \alpha_G = +0.62^\circ, \quad [\alpha]_G = +31^\circ,$$

$$\alpha_D = +1.04^\circ, \quad [\alpha]_D = +52^\circ, \text{ gelbes Lichtfilter (Chromat),}$$

$$\text{Weißes Licht} \quad \alpha = +1.04^\circ, \quad [\alpha] = +52^\circ.$$

Anfangsdrehung:

$$l\text{-Salz} \quad \alpha_G = -0.25^\circ, \quad [\alpha]_G = -12.5^\circ$$

$$\alpha_D = -0.42^\circ, \quad [\alpha]_D = -21.5^\circ,$$

$$\text{Weißes Licht} \quad \alpha = -0.5^\circ, \quad \alpha = -25^\circ.$$

Enddrehung (nach 12 Stunden und 2 Tagen):

$$l\text{-Salz} \quad \alpha_G = -0.7^\circ, \quad [\alpha]_G = -35^\circ,$$

$$\alpha_D = -0.96^\circ, \quad [\alpha]_D = -48^\circ, \text{ gelbes Lichtfilter (Chromat),}$$

$$\text{Weißes Licht} \quad \alpha = -1.11^\circ, \quad [\alpha] = -55^\circ.$$

Mit Jod in Jodkalium kann man aus der wäßrigen Lösung ein Perjodid ausfällen, welches in ein aktives Jodid übergeführt wurde¹⁾.

Nach mehrtägigem Stehen der Lösungen, welche die Enddrehung erreicht hatten, war die Drehung wieder zurückgegangen, infolge eingetretener Autoracemisation. Folgende Werte wurden beobachtet:

$$\alpha_G = +0.34^\circ, \quad [\alpha]_D = +17^\circ, \quad \alpha_G = -0.45^\circ, \quad [\alpha]_G = -22.5^\circ,$$

$$\alpha_D = +0.68^\circ, \quad [\alpha]_D = +34^\circ, \quad \alpha_D = -0.75^\circ, \quad [\alpha]_D = -36.5^\circ,$$

$$\alpha = -0.77^\circ, \quad [\alpha] = -39.5^\circ.$$

Nach wochenlangem Stehen waren die Lösungen vollkommen inaktiv geworden.

Überführung der aktiven Chloro-nitro-diäthylen-diamin-kobalti-Salze in die aktiven 1,2-Dinitro-diäthylen-diamin-kobalti-Salze.

0.5 g *d*- resp. *l*-Chloro-nitro-diäthyldiamin-kobaltichlorid wurden mit 0.234 g Natriumnitrit und 5 ccm Wasser im Reagensrohr über freier Flamme erhitzt, bis die Lösungen eine rein gelbe Farbe angenommen hatten. Die entstandenen Lösungen schieden beim längeren Abkühlen mit Eis erhebliche Mengen der Flavosalze ab, welche

¹⁾ Die Resultate der Untersuchung dieser Aquo-Reihe sollen in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden.

abfiltriert wurden. Sie wurden in warmem Wasser aufgelöst und die filtrierten Lösungen mit Überchlorsäure versetzt, wobei die Perchlorate ausgefällt wurden.

Das aus dem *l*-Chloro-nitrochlorid dargestellte Flavo-perchlorat war linksdrehend, das aus dem *d*-Chloro-nitrochlorid erhaltene rechtsdrehend.

d-Salz, 1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm (Natriumlicht).

$$\alpha_D = +0.39^\circ, \quad \text{spez. Drehung: } [\alpha]_D = +39^\circ.$$

l-Salz, 1-prozentige Lösung, Schichtlänge 10 cm (Natriumlicht).

$$\alpha_D = -0.4^\circ, \quad \text{spez. Drehung: } [\alpha]_D = -40^\circ.$$

Für die reinen Flavo-perchlorate wurde früher gefunden:

$$[\alpha]_D = +39^\circ \text{ und } [\alpha]_D = -39.5^\circ.$$

Damit ist einerseits der Beweis geliefert, daß die als Ausgangsmaterial verwendeten Chloro-nitrochloride rein waren, und andererseits, daß der Umsatz mit Natriumnitrit ohne jegliche Racemisierung erfolgt.

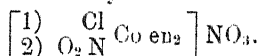
Umwandlung von *l*-1.2-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltichlorid in Nitro-isorhodanato-diäthylendiamin-kobaltichlorid.

0.5 g *l*-Chloro-nitrochlorid wurden mit 0.35 g Rhodankalium und 5 ccm Wasser im Reagenrohr zum Sieden erhitzt, bis die Farbe der Lösung gelbbraun geworden war. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur erkalteten Lösung wurde 1.2-Nitro-isorhodanato-chlorid ausgefällt.

Bestimmung des Drehungsvermögens. $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung; Schichtlänge 10 cm.

$$\begin{array}{lll} \alpha = -0.43^\circ, & [\alpha] = -86^\circ & (\text{weißes Licht}), \\ \alpha_C = -0.25^\circ, & [\alpha]_C = -50^\circ & (\text{rotes Licht}), \\ \alpha_D = -0.42^\circ, & [\alpha]_D = -84^\circ & (\text{gelbes Licht; Filter}). \end{array}$$

l-Chloro-nitro-diäthylendiamin-kobaltnitrat,



Das Nitrat wurde durch Zusatz von Salpetersäure zu einer kalten, konzentrierten Lösung des Chlorids dargestellt.

Drehungsvermögen in wäßriger Lösung. 1-proz. Lösung; 20 cm Schichtlänge.

$$\begin{array}{ll} \text{Weißes Licht } \alpha = -0.72^\circ, & [\alpha] = -36^\circ, \\ \text{Rotes Licht } \alpha_C = -0.2^\circ, & [\alpha]_C = -10^\circ, \\ \text{Gelbes Licht } \alpha_D = -0.73^\circ, & [\alpha]_D = -36.5^\circ. \end{array}$$

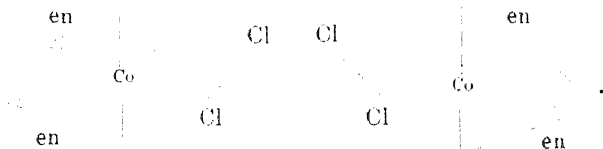
Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1911.

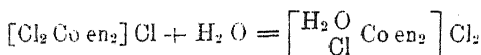
437. A. Werner: Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms. IV¹⁾.

(Eingegangen am 2. November 1911.)

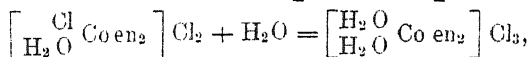
Die 1,2-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{X}$, auch Äthylendiamin-violeo-Salze genannt, enthalten ein komplexes Radikal vom gleichen Typus: $[\text{A}_2\text{Coen}_2]$, wie die in Mitteilung II beschriebenen 1,2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salze: $[(\text{NO}_2)_2\text{Coen}_2]\text{X}$. Sie sollten deshalb die Erscheinung der Molekülasymmetrie I zeigen und somit in Spiegelbildisomere spaltbar sein. Diese theoretische Folgerung aus der Oktaederformel konnte experimentell bestätigt werden; die *cis*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze bestehen in zwei entgegengesetzt optisch-aktiven Reihen. Den spiegelbildisomeren Radikalen kommen folgende Konfigurationsformeln zu:



Da die 1,2-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze in wäßriger Lösung sehr leicht in Chloro-aquo- und Diaquo-Salze übergehen:



und



so eignete sich für die Spaltung die Methode der Überführung in Salze von aktiven Säuren durch Umsatz mit den Silbersalzen der letzteren nicht.

Dagegen zeigte es sich, daß sich die Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Verbindungen des Chroms in die aktiven Komponenten spalten lassen, d. h. durch Versetzen der frisch bereiteten, gesättigten, wäßrigen Lösung eines racemischen Salzes mit *d*- oder *l*-brom-camphersulfonsaurem Ammonium. Das *d*-brom-camphersulfonsaure *l*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt und das *l*-bromcamphersulfonsaure *d*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt sind in Wasser ziemlich schwer löslich, im besonderen bei Gegenwart eines Überschusses von *d*- resp. *l*-bromcamphersulfonsaurem Ammonium. Sie scheiden sich deshalb aus, und zwar in vollkommen reinem Zustande. Aus den Bromcamphersulfonaten lassen sich die anderen Salze der aktiven Reihen ohne Schwierigkeiten darstellen.

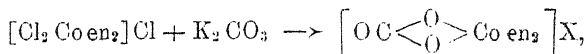
¹⁾ Vergl. B. 44, 1887, 2445, 3272 [1911].

Wie aus den soeben gemachten Angaben ersichtlich ist, gibt *d*-Brom-camphersulfonsäure mit dem *l*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt-Radikal ein schwer lösliches Salz und dementsprechend *l*-Bromcamphersäure mit dem *d*-Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Radikal. Die Drehungsrichtung der mit *l*- resp. *d*-Bromcamphersulfonsäure das schwerer lösliche Salz bildenden aktiven Kobaltkomponenten ist somit derjenigen der Chloro-ammin-, Bromo-ammin- und Dinitro-Salze entgegengesetzt. Es sei jedoch schon hier darauf hingewiesen, daß sich der Nachweis erbringen läßt, daß sich die durch die gleiche aktive Säure als schwerer lösliche Salze ausgefallenen aktiven Komponenten, trotz der verschiedenen Drehungsrichtung, konfiguratativ entsprechen. Die Beweisführung hierfür wird in einer späteren Mitteilung, bei Besprechung anderer optisch-aktiver Reihen, erfolgen. Das Drehungsvermögen der aktiven Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze ist sehr groß, viel größer als dasjenige der bis jetzt beschriebenen optisch-aktiven Kobaltiak-Reihen. Über die Größe des Drehungsvermögens der dargestellten Salze orientiert folgende Zusammenstellung:

	Chloride		Bromide		Nitrate		Sulfate		Dithionate	
	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$[M]$	$[\alpha]$	$\frac{[M]}{2}$	$[\alpha]$	$\frac{[M]}{2}$
<i>l</i> -Salz	-200°	-607°	-176°	-581°	-164°	-511°	-182°	-540.5°	-164°	-556°
<i>d</i> -Salz	+184°	+558°	+168°	+554°	+164°	+511°	+180°	+536°	+160°	+542°

Das spezifische Drehungsvermögen beträgt somit 160—200°, doch ist hervorzuheben, daß diese Werte nicht genau sind, und zwar aus folgendem Grund: Die aktiven Dichloro-diäthylendiamin-kobalti-Salze unterscheiden sich von anderen bis jetzt untersuchten aktiven Kobaltiak- durch ihre Unbeständigkeit in wäßriger Lösung und der damit verbundenen Veränderlichkeit des Drehungsvermögens. Während die Chloro-ammin-, Bromo-ammin- und Dinitro-Salze in wäßriger Lösung vollkommen beständig sind und konstantes Drehungsvermögen zeigen, nimmt das Drehungsvermögen der Dichloro-Salze sehr rasch ab und ist in der Regel schon nach drei Stunden vollkommen verschwunden. Diese rasche Autoracemisierung ist auf die Wirkung des Lösungsmittels (Wasser) zurückzuführen, denn in trockenem Zustande bleibt die Aktivität vollkommen erhalten. Die Autoracemisierung kommt also jedenfalls dadurch zustande, daß sich aus dem gelösten Dichloro-Salz durch Aufnahme von Wasser Chloro-aquo-Salz bildet. Ob dabei die Autoracemisierung infolge der Bildung von *trans*-Verbindungen oder infolge einer anderen Art von Umlagerung erfolgt, ist eine Frage, die bis jetzt noch nicht beantwortet werden konnte. Sehr interessant ist,

daß man in gewissen Fällen die beiden intraradikalen Chloratome der Dichloro-Salze durch andere Säurereste ohne Verlust der optischen Aktivität ersetzen kann. Dies tritt z. B. bei der Einwirkung von Kaliumcarbonat ein, wobei Carbonato-diäthylendiamin-kobalti-Salz entsteht. Bei diesem Umsatz, der schematisch folgendermaßen formuliert werden kann:



entsteht neben inaktivem auch aktives Carbonato-Salz, das relativ leicht zu isolieren ist. Die Drehungsrichtung des gebildeten Carbonato-Salzes ist derjenigen des Dichloro-Salzes, von dem ausgegangen wurde, entgegengesetzt. In anderen Fällen jedoch verschwindet die Aktivität beim Ersatz der beiden intraradikalen Chloratome durch andere Gruppen vollständig. So erhält man beim Behandeln von aktivem Chlorid mit Natronlauge und Fällen der entstandenen Lösung mit Bromammonium inaktives 1.2-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid. Ferner wurde beim Umsatz von aktivem Dichloro-Salz mit Natriumnitrit inaktives 1.2-Dinitro-diäthylendiamin-kobalti-Salz erhalten. In welcher Weise bei diesen Reaktionen der Übergang in die racemischen Formen erfolgt, ist vorderhand nicht leicht verständlich. Wir werden jedoch versuchen, diese Umsetzungsverhältnisse klarzulegen.

Darstellung von racemischem 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid.

Für die Darstellung dieses Salzes haben wir eine recht bequeme Methode ausgearbeitet, nach der man große Mengen davon innerhalb kurzer Zeit gewinnen kann. Fein gepulvertes Carbonato-diäthylendiamin-kobaltichlorid wird mit einer kalt gesättigten, absolut-alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die rote Farbe des Salzes in eine violette übergegangen ist. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und in einem Becherglase so oft mit wäßrigem Alkohol (1:1) aufgeschlämmt, bis das Filtrat beim Absaugen nicht mehr grün, sondern violett gefärbt ist. Das Salz wird hierauf mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Nach dieser Methode wurden aus 180 g Carbonatochlorid 103 g 1.2-Dichloro-diäthylendiamin-kobaltichlorid erhalten.

l-Dichloro-violeo-d-bromcamphersulfonat, $[\text{Cl}_2 \text{Co en}_2] \cdot \text{O}_3 \text{S} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{OBr}.$

5 g Violeochlorid werden mit 140 ccm Wasser geschüttelt und die entstandene Lösung rasch von Ungelöstem abfiltriert. Zur Lösung gibt man dann 11 g d-bromcamphersulfonsaures Ammonium und

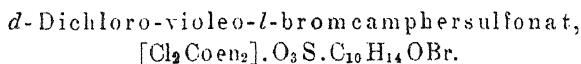
schüttelt einige Zeit kräftig durch, worauf sich das Violeo-bromcamphersulfonat als violetter, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, den man absaugt. Das Filtrat dampft man, um die überschüssige *d*-Bromcamphersulfonsäure zurückzugewinnen, mit Salzsäure ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das Violeo-*d*-bromcamphersulfonat wird zuerst mit wäßrigem Alkohol (1:1) gewaschen, dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther.

Aus 8 Portionen Violeochlorid, also 40 g, wurden 19.5 g *l*-Violeo-*d*-bromcamphersulfonat erhalten. Für die Analyse und die Bestimmung des Drehvermögens wurde das Salz im Exsiccator getrocknet.

0.1000 g Stbst.: 0.0279 g CoSO_4 .

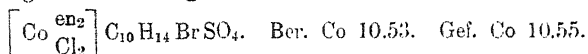


Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = -0.37^\circ$, $[\alpha] = -74^\circ$, $[M] = -414^\circ$.

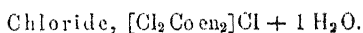


Die Darstellung dieses Salzes entspricht vollständig derjenigen des vorhergehenden, nur verwendet man statt *d*-bromcamphersulfonsaures Ammonium das *l*-bromcamphersulfonsaure Ammonium.

0.1060 g Stbst.: 0.0294 g CoSO_4 .

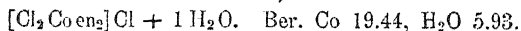


Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = +0.34^\circ$, $[\alpha] = +68^\circ$, $[M] = +381^\circ$.



1. *l*-Chlorid. *l*-Dichloro-violeo-*d*-bromcamphersulfonat wird mit konzentrierter Salzsäure überschichtet, wobei es sich auflöst. Versetzt man die klare, salzsaure Lösung mit Alkohol (in kleinen Portionen), so scheidet sich das Chlorid in schönen, violetten Krystallblättchen aus. Es wird abgesaugt, mit wäßrigem Alkohol (1:1), dann mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Zur Analyse und zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurde im Exsiccator getrocknetes Salz verwendet.

0.1118 g Stbst.: 0.0572 g CoSO_4 . — 0.3072 g Stbst.: 0.0166 g H_2O (Gewichtsverlust bei 120° nach 20 Stunden).



Gef. » 19.46, » 5.4.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge; $\alpha = -1.00^\circ$, $[\alpha] = -200^\circ$, $[M] = -607^\circ$.

Veränderung des Drehungsvermögens mit der Zeit.

Anfangswert -1.00° ; nach 1 Stunde -0.46° ; nach $1\frac{1}{2}$ Stunden -0.36° ; nach 24 Stunden inaktiv.

2. *d*-Chlorid. Das *d*-Dichloro-violeo-chlorid wurde aus dem *l*-Bromcamphersulfonat nach der beim *l*-Chlorid beschriebenen Methode dargestellt.

0.1006 g Sbst.: 0.0518 g CoSO_4 . — 0.3002 g Sbst. verloren 0.0168 g H_2O .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl} + 1 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 19.44, H_2O 5.93.

Gef. » 19.59, » 5.6.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge: $\alpha = +0.92^\circ$, $[\alpha] = +184^\circ$, $[\text{M}] = +558^\circ$.

Bromide, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$.

l-Bromid. Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie diejenige des Chlorids, nur daß man das *d*-Bromcamphersulfonat nicht in Salzsäure, sondern in konzentrierter Bromwasserstoffsäure auflöst. Das Bromid unterscheidet sich von den anderen Salzen durch eine viel blaustichigere Nuance; die Farbe ist nahezu indigblau.

0.1288 g Sbst.: 0.0602 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$. Ber. Co 17.88. Gef. Co 17.79.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 10 cm Schichtlänge: $\alpha = -0.44^\circ$, $[\alpha] = -176^\circ$, $[\text{M}] = -581^\circ$.

d-Bromid. Das *d*-Bromid ist durch Auflösen von *d*-Violeo-*l*-bromcamphersulfonat in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Fällen der bromwasserstoffsäuren Lösung mit Alkohol dargestellt worden.

0.1037 g Sbst.: 0.0491 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$. Ber. Co 17.88. Gef. Co 18.00.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge: $\alpha = +0.84^\circ$, $[\alpha] = +168^\circ$, $[\text{M}] = +554^\circ$. Nach zwei Stunden war der Wert von α auf 0.26 zurückgegangen und nach 24 Stunden war die Lösung inaktiv.

Nitrate, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$.

l-Nitrat. *l*-Dichloro-violeo-*d*-bromcamphersulfonat wird in konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und die Lösung in Salpetersäure unter Abkühlen vorsichtig mit Alkohol versetzt. Das *l*-Nitrat scheidet sich in violetten, kleinen Kryställchen ab, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen werden.

0.1000 g Sbst.: 0.0492 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$. Ber. Co 18.91. Gef. Co 18.85.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge: $\alpha = -0.82^\circ$, $[\alpha] = -164^\circ$, $[\text{M}] = -511^\circ$.

d-Nitrat. Das *d*-Nitrat wurde in derselben Weise dargestellt wie das *l*-Nitrat und unterscheidet sich im Aussehen nicht von letzterem.

0.1002 g Sbst.: 0.0498 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$. Ber. Co 18.91. Gef. Co 18.92.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge: $\alpha = +0.82^\circ$, $[\alpha] = +164^\circ$, $[\text{M}] = +511^\circ$.

Sulfate, $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$.

l-Sulfat. Das Sulfat wurde aus dem Chlorid dargestellt. Das Chlorid wurde in möglichst wenig kaltem Wasser aufgelöst und die filtrierte Lösung mit festem $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$ versetzt. Das *l*-Sulfat schied sich in dunkelvioletten Krystallblättchen aus, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurden.

0.1000 g Sbst.: 0.0518 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$. Ber. Co 19.8. Gef. Co 19.71.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.91^\circ$, $[\alpha] = -182^\circ$, $\frac{[\text{M}]}{2} = -540.5^\circ$.

d-Sulfat. Dieses Salz wurde aus dem *d*-Chlorid in gleicher Weise gewonnen, wie das *l*-Sulfat aus dem *l*-Chlorid. Äußerlich gleicht es dem letzteren vollständig.

0.1002 g Sbst.: 0.0520 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$. Ber. Co 19.8. Gef. Co 19.75.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.90^\circ$, $[\alpha] = +180^\circ$, $\frac{[\text{M}]}{2} = +536^\circ$.

Dithionate, $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$.

l-Dithionat. Die Darstellung des Dithionats ist ähnlich derjenigen des Sulfats. Eine frisch bereitete, konzentrierte, wäßrige Lösung des Chlorids wird mit fein gepulvertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ versetzt, worauf sich das Dithionat sehr bald in hellvioletten, blättrigen Kryställchen ausscheidet.

0.2998 g Sbst. verloren bei 110° nach 4 Stunden 0.0084 g H_2O . — 0.1073 g Sbst.: 0.0490 g CoSO_4 .

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 2.65, Co 17.4.

Gef. » 2.8, » 17.34.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = -0.82^\circ$, $[\alpha] = -164^\circ$, $\frac{[\text{M}]}{2} = -556^\circ$.

d-Dithionat. Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes entsprechen denjenigen des *l*-Dithionats.

0.1074 g Sbst.: 0.0487 g CoSO_4 . — 0.3015 g Sbst. verloren bei 104° 0.0087 g.

$[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Co 17.34, H_2O 2.65.

Gef. » 17.26. » 2.8.

Bestimmung des Drehungswertes. $\frac{1}{4}$ -proz. Lösung, 20 cm Schichtlänge, $\alpha = +0.80^\circ$, $[\alpha] = +160^\circ$, $\frac{[\text{M}]}{2} = +542^\circ$.

Meinem Assistenten, Hrn. H. Seibt, spreche ich für seine eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1911.

438. E. Wedekind und M. Miller:

Über einen Kohlenwasserstoff der Cyclobutan-Reihe.

[8. Mitteilung¹⁾ über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1911.)

Das Diketo-tetramethyl-cyclobutan, das nach Wedekind und Weißwange²⁾ aus Isobutyrylchlorid durch Chlorwasserstoffentziehung mittels Triäthylamin, nach Staudinger und Klever³⁾ durch Polymerisation von Dimethylketen entsteht, sollte durch Reduktion zunächst einen disekundären Alkohol und dann über das Dijodid den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff, das 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutan,

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
, liefern. Gerade dieses Diketon ist beständig genug, um die erforderlichen Reaktionen zuzulassen, ohne daß eine Aufspaltung des Ringes zu befürchten wäre⁴⁾. Tatsächlich kann man das Diketon nach dem Vorbilde der v. Baeyerschen Arbeiten⁵⁾ in der Hexamethylen-Reihe mittels Natriumamalgam unter Durchleiten von Kohlensäure zu einem disekundären Alkohol reduzieren, welcher dem Chinit (Cyclohexan-1.4 diol) entspricht. Dieser Alkohol liefert auch ein ziemlich hochsiedendes Diacetat, das zur Reinigung des Cyclobutandiols dienen kann. Die Ausbeuten sind indessen so schlecht, daß auf die Weiterführung dieser Versuche verzichtet werden mußte. Da es uns nur darauf ankam, zu zeigen, daß man — ausgehend von einem einfachen Säurechlorid — mit Hilfe der Tertiärbasen-Reaktion schließlich zu einem Kohlenwasserstoff der Cyclobutan-Reihe gelangen kann, so versuchten wir, das Diketon mittels der Grignardschen Reaktion in einen ditertiären Alkohol überzuführen, der uns dann einen homologen Kohlenwasserstoff liefern sollte. Diese Arbeitsweise ist bequemer, und man erhält — bei Anwendung von Äthylmagnesiumbromid — in nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte 2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan-1.3-diol (I) als farbloses Öl. Dieses wird durch Jodwasserstoff sehr leicht in das Dijodid (II) übergeführt, welches aber wegen seiner Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Das rohe Jodid liefert endlich bei der Re-

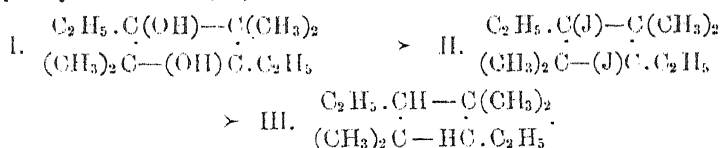
¹⁾ Die beiden letzten Mitteilungen siehe B. **44**, 198 [1911] und A. **378**, 261 ff. [1911].

²⁾ B. **39**, 1632 [1906]. ³⁾ B. **39**, 968 [1906].

⁴⁾ Vergl. Wedekind und Miller, B. **43**, 843 [1910].

⁵⁾ Vergl. n. a. B. **25**, 1038 [1892]; **26**, 229 [1893].

duktion¹⁾ mit Zink und Eisessig das 2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan (III):



Das Tetramethyl-diäthyl-cyclobutan verhält sich in jeder Beziehung wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff von großer Beständigkeit.

Es sollen nach der angegebenen Methode noch weitere Kohlenwasserstoffe der Cyclobutan-Reihe dargestellt werden, damit deren Eigenschaften besser bekannt werden.

2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan-1.3-diol.

Eine aus 1.4 g Magnesiumspänen und 7 g Bromäthyl bereitete Äthylmagnesiumbromid-Lösung wurde portionsweise mit einer ätherischen Lösung von 4.2 g Diketo-tetramethyl-cyclobutan versetzt. Die Reaktion ist ziemlich lebhaft; es muß daher mit Eis gekühlt werden. Nach etwa 1-tägigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in bekannter Weise aufgearbeitet: nach dem Verdampfen des ätherischen Auszuges hinterbleibt ein Öl, das unter 30 mm Druck zwischen 128—130° übergeht und einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Analyse wurde der ditertiäre Alkohol nochmals im Vakuum destilliert.

0.1130 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.1225 g H₂O. — 0.1649 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.1830 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 72.0, H 12.00.

Gef. » 71.7, 71.6, » 12.05, 12.3.

2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diäthyl-cyclobutan.

4 g ditertiärer Alkohol wurden in 15 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) aufgelöst; unter deutlicher Wärmeentwicklung schied sich das Dijodid nach kurzer Zeit als braunes Öl ab. Nach dem Neutralisieren mit Soda wurde das Jodid der Mischung mit Äther entzogen. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl ließ sich nicht in reinem Zustand isolieren, da selbst bei der Destillation im Vakuum lebhaftere Zersetzung eintrat.

Es wurde das rohe Dijodid direkt weiter verarbeitet, indem das Reduktionsgemisch bis zur Auflösung der Ölschicht mit Eisessig ver-

¹⁾ Vergl. u. a. v. Baeyer, A. 278, 110 [1894] und Knoevenagel, A. 297, 167 [1897].

setzt wurde. Nach Zugabe von 30 g Zinkstaub wird die stark gelbgefärbte Lösung farblos, und nach 10-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reduktion beendet. Die vom überschüssigen Zinkstaub filtrierte Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser vorsichtig mit Soda neutralisiert, worauf der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und mit einer 3-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von wenig Soda etwa $\frac{1}{4}$ Stunde durchgeschüttelt wurde. Nach nochmaligem Überreiben mit Wasserdampf, Aussalzen, Ausäthern, Trocknen und Destillieren erhält man den Kohlenwasserstoff als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 124—125°. Zur Analyse wurde eine bei 125° konstant siedende Fraktion verwendet.

0.1145 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.1419 g H₂O. — 0.0888 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₁₂H₂₄. Ber. C 85.7, H 14.3.

Gef. » 85.35, 85.45, » 13.89, 13.98.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte nach Viktor Meyer¹⁾:

0.2911 g Sbst.: 45.4 ccm Luft (15°, 735 mm). — 0.0955 g Sbst.: 15.1 ccm Luft (18°, 724 mm).

C₁₂H₂₄. Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 159, 157.

Das Tetramethyl-diäthyl-cyclobutan ist beständig gegen Kaliumpermanganat und kalte konzentrierte Schwefelsäure; es addiert kein Brom.

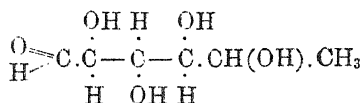
Straßburg, Chem. Universitätslaboratorium, im Oktober 1911.

439. Emil Votoček und Cyrill Krauz:

Abbau der Isorhodeose.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

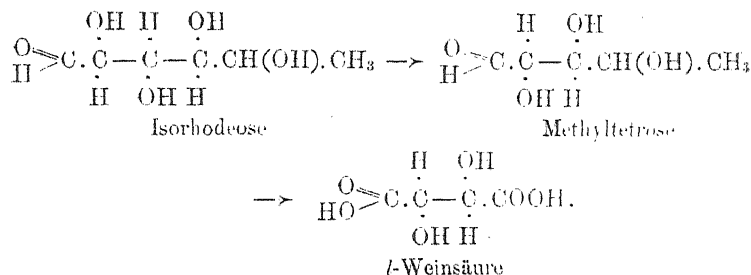
In der Arbeit »Über Isorhodeose«²⁾ zeigte der erste von uns, daß dieser Zucker das optische Spiegelbild der von E. Fischer seinerzeit beschriebenen Epirhamnose (Isorhamnose) darstellt, d. h. daß der Isorhodeose die Konfigurationsformel:



zukommt.

¹⁾ Als Heizflüssigkeit diente Anilin (Sdp. 182°). ²⁾ B. 44, 819 [1911].

Um diese Formel noch weiter zu stützen, bauten wir die Isorhodeose zur entsprechenden Methyl-tetrose ab und oxydierten letztere mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.2). War nun die oben genannte Konfiguration der Isorhodeose richtig abgeleitet, so war vorauszusehen, daß man durch den erwähnten Abbau Linksweinsäure erhalten muß, wie dies die folgenden Beziehungen verlangen:



Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Die durch Oxydation erhaltene krystallinische Säure war linksdrehend und lieferte ein saures Kaliumsalz, dessen Eigenschaften vollkommen mit jenen des optischen Antipoden, des gewöhnlichen Weinstens, übereinstimmten. Die freie Säure ließ sich ferner durch Vermischen mit 1 Äquivalent gewöhnlicher Weinsäure in Traubensäure überführen. — Es wurde also die schon früher abgeleitete Konfiguration der Isorhodeose dadurch von neuem bestätigt.

Experimenteller Teil.

Oxydation der Isorhodeose. Zu 49 g etwa 46-prozentigen Isorhodeose-Sirups, in 250 g Wasser gelöst, wurden unter Kühlung portionsweise im ganzen 25 g Brom zugefügt; nach mehrtägigem Stehen wurde das zurückgebliebene Brom mit Äther aufgenommen, der Bromwasserstoff aus der wäßrigen Flüssigkeit zuerst mittels Bleicarbonat, dann mit Silbercarbonat entfernt. Aus der dunkelgefärbten Lösung wurde nach vorherigem Filtrieren durch eine Füllkugelschale das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat konzentriert. Versuche, krystallisierte Salze (Pb, Zn, Cd) der Isorhodeonsäure darzustellen, hatten keinen Erfolg, es wurden stets nur amorphe Produkte erhalten. Wir führten daher die gesamte Substanz in das Calciumsalz über.

Abbau des isorhodeonsauren Calciums. Der Sirup des Calciumsalzes wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit 23.3 g 30-prozentiger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung unter Zusatz von 5 g Ferriacetat bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, dann wurde die Reaktionsflüssigkeit bei 50–60° im Vakuum zur Sirupkonsistenz einge-

dampft und durch Behandlung mit Alkohol von den darin enthaltenen Salzen befreit. Die wäßrige, stark reduzierende Flüssigkeit ließ sich durch einige Tropfen Bleiacetat-Lösung und Schwefelwasserstoff-Behandlung gut entfärben. Die darin enthaltene Methyl-tetrose lieferte mit Benzyl-phenylhydrazin nur ein öliges Hydrazon, das sich zu einer näheren Charakterisierung nicht eignete; es wurde deshalb das Gesamtprodukt mittels Benzaldehyd auf Zucker zurückverarbeitet und letzterer mit Salpetersäure oxydiert.

Überführung des Zuckers in Linksweinsäure. Der regenerierte Zuckersirup wurde in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gelöst und im Thermostaten bei 50–55° 14 Stunden lang stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutral gemacht und solange mit wäßrigem Bleinitrat versetzt, als noch ein Niederschlag gebildet wurde. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und nachher in heißer, wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das zur Sirupkonsistenz eingedampfte Filtrat erstarrte beim Reiben krystallinisch und wurde auf Ton abgepreßt. Die Säure war noch nicht vollständig rein, denn sie zeigte in einer 11.5-prozentigen wäßrigen Lösung ein $[\alpha]_D = -9.5^\circ$, während die reine Linksweinsäure unter denselben Bedingungen etwa $[\alpha]_D = -13.5^\circ$ dreht. Um die Säure zu reinigen, führten wir sie mit einer berechneten Menge von Kalilauge in das saure Kaliumsalz über und krystallisierten dasselbe um. Das hierbei resultierende Salz zeigte sodann sowohl eine Drehung, wie auch Zusammensetzung, welche mit jener des sauren linksweinsauren Kaliums vollkommen im Einklang steht.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.1315 g Kaliumsalz wurden in 25 ccm Wasser gelöst und die Lösung in einem 400-mm-Rohr unter Anwendung des Friésschen Saccharimeters beobachtet. Es wurde $[\alpha]_D = -22.9^\circ$ gefunden, während die Literatur für saures rechtsweinsaures Kalium $[\alpha]_D = +22.61^\circ$ (Landolt) angibt.

Bestimmung des Kaliumgehaltes. 0.1205 g Subst. lieferten 0.055 g K_2SO_4 ; dies entspricht 20.48% Kalium, also einem Gehalt, welcher mit dem für das saure Kaliumtartrat berechneten (20.78% K) gut übereinstimmt.

Um uns noch weitere Sicherheit zu verschaffen, führten wir unser Kaliumsalz in das Bleisalz über, machten daraus die Säure mit Schwefelwasserstoff frei, dampften deren wäßrige Lösung zuerst am Wasserbade ein und trockneten den Rückstand im Exsiccator aus. Die erhaltenen 0.598 g Säure wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.598 g gewöhnlicher Rechtsweinsäure zusammengebracht; beim Reiben mit einem Glasstäbchen begann die Lösung bald trübe zu werden und schied in kurzer Zeit kleine Nadelchen aus, welche nach 12-stündigem Stehen scharf abge-
nutsch wurden.

Die Drehungsbestimmung der Krystallmasse bestätigte die Vermutung daß es sich um Traubensäure handelte, denn es wurde ihre 5³/₄-proz. Lösung praktisch inaktiv befunden. Außerdem wies auch die Gipswasser-Reaktion darauf hin, daß Traubensäure vorlag; es schied sich nämlich aus der mit Gipswasser versetzten Lösung der erwähnten inaktiven Säure im Verlaufe von 24 Stunden ebenso reichlich ein krystallinischer Niederschlag des Calcium-Racemates aus, wie es auch bei einem parallelen Versuche mit reiner Traubensäure-Lösung der Fall war.

Aus allem Gesagten geht hervor, daß der Abbau der Isorhodoose zur Linkswinsäure führt.

Organisches Laborat. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule zu Prag.

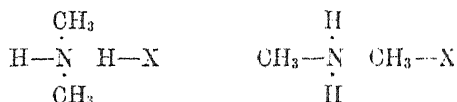
440. A. Hantzsch:

Bemerkungen über valenzisomere Ammoniumsalze.

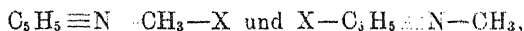
(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die von mir nachgewiesene Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin-, und Acridinsalzen, sowie deren Deutung als Valenzisomerie¹⁾ mußte zu Versuchen anregen, analoge Isomerien auch bei den einfachsten Ammoniumsalzen von asymmetrischer Struktur, als bei den Salzen aus Mono-, Di- und Trialkylaminen nachzuweisen.

Das Vorhandensein einer solchen Isomerie ist auch in den von Schryver²⁾ entdeckten zwei Modifikationen des Dimethylammonium-Platinchlorids angedeutet, denn dieselben könnten wohl als Valenzisomere im Sinne der folgenden Formeln aufgefaßt werden:



Allein die Versuche, eine solche Isomerie in Lösungen optisch nachzuweisen, sind erfolglos geblieben, was freilich nicht wundernehmen kann und auch nicht gegen ihre Existenz bei aliphatischen Ammoniumsalzen spricht. Denn da die valenzisomeren Alkylpyridoniumsalze,



nur wegen der großen Verschiedenheit zwischen dem gesättigten Alkyl und dem ungesättigten Pyridinring auch optisch deutlich verschieden sind, so müssen valenzisomere Alkylammoniumsalze wegen

¹⁾ B. 44, 1783 [1911]. ²⁾ P. R. S. 7, 39 [1891].

der großen Ähnlichkeit der Alkyle unter einander und mit dem Wasserstoff auch optisch einander außerordentlich ähnlich und außerdem wegen ihrer äußerst schwachen Ultraviolett-Absorption optisch nur sehr schwer nachzuweisen sein. Man braucht nur daran zu erinnern, daß die einander homologen echten oder benzoiden Pyridoniumsalze $C_5H_5 \cdot EN \cdot HCl$ und $C_5H_5 \cdot N \cdot CH_3Cl$ sich optisch kaum unterscheiden.

Analog wie bei den Alkylpyridoniumsalzen könnten Lösungsgleichgewichte valenzisomerer Alkylammoniumsalze am einfachsten durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz angezeigt werden. Doch erwies sich die »molekulare« Absorption aller Lösungen von reinen Alkylammoniumsalzen in allen Medien unabhängig von der Konzentration, so daß die weiteren Versuche zum Nachweis dieser Isomerie abgebrochen wurden. Immerhin ist durch die Unabhängigkeit der Absorption von der Konzentration der Haloidsalze doch das bemerkenswerte Resultat gewonnen worden, daß die Absorption analog wie die Refraktion durch die Verschiedenheit des Assoziationsgrades nicht merklich beeinflußt wird. Denn da Alkylammoniumhaloide in Chloroform nach den fast gleichzeitig publizierten Arbeiten von W. E. St. Turner¹⁾, sowie von Dr. O. K. Hofmann und mir²⁾ stark assoziiert sind und die Assoziation bekanntlich mit der Verdünnung abnimmt³⁾, so sollte auch die »molekulare« Absorption mit der Verdünnung abnehmen, wenn die stärker assoziierten Moleküle auch stärker absorbierten. Tatsächlich bleibt die »molekulare« Absorption aber im Gebiete von $\frac{n}{5}$ - bis $\frac{n}{5000}$ -Lösungen konstant. Beiläufig bemerkt, wird durch diese Versuche auch die Unabhängigkeit der Absorption von der Dissoziation bestätigt. Denn da die Lösungen der Alkylammoniumsalze auch in Wasser und Alkohol dem Gesetz von Beer folgen, können die mit steigender Verdünnung zunehmenden Ionen nicht anders als die undissoziierten Salze absorbieren.

Alle aliphatischen Ammoniumsalze zeigen nur sehr schwach allgemeine Absorption; relativ am stärksten absorbieren die Jodide. Alle Kurven verlaufen in der üblichen graphischen Darstellung fast als Gerade und neigen sich im Kurvennetz nur sehr wenig von links oben nach rechts unten. Deshalb kann auf ihre Wiedergabe verzichtet werden.

¹⁾ P. Ch. S. 99, 897 [1911]. ²⁾ B. 44, 1776 [1911]

³⁾ Für die Chloroformlösungen der Alkylammoniumhaloide konnte dies nur deshalb nicht scharf nachgewiesen werden, weil sich wegen der sehr kleinen Siedepunkterhöhungen nur konzentrierte Lösungen kryoskopisch untersuchen ließen. Eine Tendenz zur Abnahme der Assoziation mit Abnahme der Konzentration war aber auch hier bereits angedeutet.

Zunächst wurde der Einfluß der Lösungsmittel und der Verdünnung auf die Absorption an einem Ammoniumsalz mit vier gleichen, am Stickstoff gebundenen Gruppen studiert, da ein solches natürlich nicht in Valenzisomeren auftreten kann. Hierfür eignet sich besonders das Tetrapropyl-ammoniumjodid, da es sich auch in Chloroform leicht löst. Nun absorbiert das in konzentrierter Chloroform-Lösung pentamolekulare Salz allerdings in Chloroform bedeutend stärker als in Alkohol und Wasser; doch ist diese Differenz im wesentlichen bedingt durch die nicht unbeträchtliche Eigenabsorption des Chloroforms, die besonders hier bei der nur wenig stärkeren Absorption des Salzes nicht zu vernachlässigen ist und sich vielleicht auch durch die bisweilen nachgewiesene Bildung von Chloroform-Additionsprodukten der Haloidsalze verstärken könnte. Wenn aber die Zunahme der Assoziation eine merkliche Zunahme der Absorption bewirkte, so müßte z. B. die 0.1-norm. Lösung stärker absorbieren, als die 0.01-norm. Lösung von zehnfacher Schichtdicke, also das Gesetz von Beer ungültig sein. Das Gesetz gilt aber in Chloroformlösung für alle Konzentrationen, da z. B. die Kurven der zehntel-, hundertstel- und tausendstel-Normallösungen an der Berührungsstelle genau aneinander stoßen. Auch wird durch seine Gültigkeit in alkoholischen und wäßrigen Lösungen (von 0.1- bis 0.001-n.) die optische Identität der Ionen mit dem undissoziierten Salz bestätigt.

Tripropyl-methyl-ammoniumjodid, aus Tripropylamin und Methyljodid in Alkohol dargestellt und durch Äther gefällt (ber. J 44.52, gef. J 44.51), verhielt sich in Chloroform, Alkohol und Wasser genau so, obgleich seine asymmetrische Struktur die Existenz von Valenzisomeren zuläßt. Dasselbe gilt für Dimethylpiperidoniumjodid, das jedoch wegen zu geringer Löslichkeit nicht in Chloroform untersucht werden konnte. Merkwürdigerweise zeigten aber anfangs alle aus Kahlbaumschen konstant siedenden Aminen (Tripropyl-, Triäthyl-, Diäthyl-amin usw.) direkt hergestellten Salze, und sogar das aus Chloroform gut krystallisierende »analysenreine« Isamylammoniumchlorid in Lösung recht starke Abweichungen von Beers Gesetz und manchmal sogar deutliche Selektiv-Absorption. Doch sind diese Phänomene nicht, wie anfangs vermutet wurde, auf Gleichgewichts-Verschiebungen von Valenzisomeren, sondern auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen. Denn beispielsweise ergab ein durch Umkrystallisieren des Pikrats bis zu konstantem Schmelzpunkt gereinigtes Isamylamin ein Hydrochlorid, das viel schwächer, nicht mehr selektiv und in allen Verdünnungen gleichartig absorbierte. Übrigens wurde mir von Seite der Kahlbaumschen Fabrik freundlichst bestätigt, daß in Alkylaminen leicht gewisse, noch nicht gefaßte

Verunreinigungen vorhanden sind, bezw. sich aus ihnen namentlich bei längerem Stehen bilden.

Für die Ausführung dieser Versuche habe ich meinem Privatassistenten Dr. I. Lifschitz bestens zu danken.

Dieser Notiz möchte ich eine Berichtigung anfügen. In der oben erwähnten Arbeit über Chromoisomerie von Pyridoniumsalzen und deren Deutung als Valenzisomerie ist meinem Mitarbeiter Dr. O. K. Hofmann bei der Zitierung und Behandlung der Ansichten von H. Decker und Ch. K. Tinkler über die Natur der farbigen Jodide leider eine Verwechslung untergelaufen, auf die mich Hr. Decker freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die von mir l. c. S. 1802 als unhaltbar erwiesene Strukturformel für Methylpyridoniumjodid, $C_5H_5N:J.CH_3$, ist nicht, wie daselbst angegeben, von Decker, sondern von Tinkler (P. Ch. S. 35, 926 [1909]) aufgestellt und diskutiert worden. In diesem Sinne ist auch der in der Einleitung meiner Arbeit S. 1788 enthaltene Satz zu berichtigen, daß die Farbveränderungen bei den Jodiden von H. Decker neuerdings auf Strukturisomerie zurückgeführt worden seien.

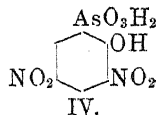
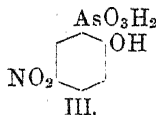
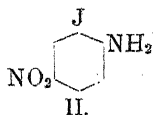
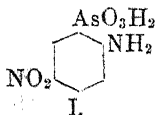
441. L. Benda: Über die *p*-Nitranilin-arsinsäure¹⁾.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Ich habe früher gezeigt²⁾, daß beim »Arsinieren« von aromatischen Aminen mit unbesetzter *p*-Stellung stets die *p*-Aminoaryl-arsinsäuren und daneben die sekundären *p*,*p*₁-Diaminodiaryl-arsinsäuren³⁾ entstehen. Ist die *p*-Stellung besetzt, so tritt entweder überhaupt kein Arsen in den Kern ein, oder aber es bilden sich *o*-Aminoaryl-arsinsäuren⁴⁾. Die Ausbeuten an letzteren sind jedoch äußerst niedrige.

Eine Ausnahme bildet, wie ich seitdem gefunden habe, das *p*-Nitranilin, das sich verhältnismäßig leicht arsinieren läßt. Die so erhältliche Nitro-amino-phenyl-arsinsäure besitzt die Konstitutionsformel I,



¹⁾ Zum Patent angemeldet durch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

²⁾ B. 41, 1673 [1908].

³⁾ B. 41, 2367 [1908].

⁴⁾ B. 42, 3619 [1909].

denn sie läßt sich durch Behandeln mit Jodkalium und Schwefelsäure glatt in das bekannte 2-Amino-5-nitro-1-jodbenzol (II) überführen. Durch Erhitzen mit Kalilauge erhält man aus ihr *p*-Nitrophenol-arsinsäure (III), die sich zu einer Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure (IV) weiter nitrieren läßt. Reduziert man die *p*-Nitranilin-arsinsäure unter bestimmten Bedingungen, so gelingt es, die Nitro-Gruppe in die Amino-Gruppe überzuführen, ohne dabei den Arsensäure-Rest zu verändern. Man erhält so die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure, von der später die Rede sein wird.

Behandelt man die *p*-Nitrophenol-arsinsäure (III) mit starken Reduktionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit, so erhält man 5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-arseno-benzol.

Aus der *p*-Nitranilin-arsinsäure konnten ferner zwei isomere Aminophenyl-arsinsäuren gewonnen werden, wovon die eine die bisher nicht beschriebene

o-Aminophenyl-arsinsäure

darstellt. Auch hierüber soll in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

Experimenteller Teil.

200 g Arsensäure werden mit 700 g *p*-Nitranilin gemischt und in einem Destillierkolben im Ölbad rasch auf 210° (Innentemperatur) erhitzt; das gebildete Wasser destilliert ab. Man läßt auf etwa 200° abkühlen und rührt dann in eine Lösung von 200 g Soda in 2500 g Wasser ein. Man rührt das Gemisch noch einige Zeit und sorgt durch eventuellen Zusatz von Soda dafür, daß die Reaktion stark alkalisch bleibt. Nach dem Erkalten saugt man ab und fällt aus dem Filtrat die rohe Nitranilin-arsinsäure (citronengelbe Nadelchen) durch Zusatz von soviel Salzsäure, daß die Flüssigkeit auf Methylorange deutlich reagiert. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und krystallisiert aus kochendem Wasser um. Man erhält schöne, orangegelbe, glänzende Prismen, die nur sehr schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich sind. In Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, Natriumacetat lösen sie sich sehr leicht; auch in Alkohol, besonders aber in Holzgeist, sind sie leicht löslich. In verdünnten Säuren sind sie in der Kälte nur sehr schwer löslich, besser beim Erhitzen. Die neue Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 235—236°. Sie läßt sich durch Kochen mit Eisessig + Essiganhydrid acetylieren; die Acetylverbindung wird sowohl von sauren, wie von alkalischen Agenzien außerordentlich leicht verseift.

Mit Natriumnitrit liefert die mineralsaure Lösung der *p*-Nitranilin-arsinsäure eine leicht lösliche, kaum gefärbte Diazoverbindung, die mit den gebrauchlichen Azofarbstoff-Komponenten leicht kuppelt.

0.1414 g Subst.: 14.0 ccm N (16.5°, 712 mm).

$C_6H_7O_5N_2As$. Ber. N 10.66. Gef. N 10.70.

p-Nitro-*o*-jod-anilin aus *p*-Nitranilin-arsinsäure.

5 g Nitranilin-arsinsäure werden in 40 ccm H_2O + 10 ccm 2-fachnormaler Soda gelöst und mit 10 g Jodkalium + 50 ccm 2-fachnormaler H_2SO_4 15–30 Minuten zum Sieden erhitzt. Man macht dann mit Soda alkalisch, wobei sich ein Teil des gebildeten Jodnitranilins als schweres Öl absetzt. Man gießt davon ab. Das Öl erstarrt krystallinisch. Man krystallisiert aus siedendem Wasser um und erhält Nadeln, die bei 105° schmelzen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem von Michael und Norton¹⁾ beschriebenen 2-Amino-5-nitro-1-jodbenzol.

5-Nitro-2-oxy-phenyl-arsinsäure, $NO_2:OH:AsO_3H_2 = 5:2:1$.

20 g *p*-Nitranilin-arsinsäure werden in 90 ccm Kalilauge von 36° Bé eingeührt. Die Temperatur steigt dabei von 15° auf etwa 30°. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad unter Rühren. Bei ungefähr 60° geht alles in Lösung; bei 85° beginnt die Entwicklung von Ammoniak. Man erhitzt solange auf 90–95°, bis eine angesäuerte und mit Nitrit versetzte Probe mit R-Salz nicht mehr kuppelt. Nun wird auf 120 g Eis gegossen, mit 54 ccm Salzsäure von 1.185 spez. Gew. versetzt, abfiltriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Das abgeschiedene Monokalium-Salz, das etwas freie Säure enthält, kann aus einer Mischung von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser umkrystallisiert werden. Man erhält kaum gefärbte Nadeln oder Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

0.1220 g Subst.: 0.1093 g CO_2 , 0.0232 g H_2O . — 0.5615 g Subst. verloren bei 115° 0.0315 g.

$C_6H_5O_5NKAs + H_2O$. Ber. C 23.92, H 1.67, H_2O 5.69.

Gef. » 24.40, » 2.10, » 5.60.

Setzt man zu der ganz schwach gelblich gefärbten Lösung des Monokalium-Salzes verdünnte Kalilauge, so entsteht das intensiv eigelb gefärbte Dikalium-Salz, das durch Zusatz von Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln abgeschieden wird.

Aus den konzentrierten Lösungen der Salze kann die freie Nitro-oxy-Säure durch überschüssige Mineralsäure gefällt werden. Einfacher läßt sie sich gewinnen, indem man in obiger Vorschrift, nach dem

¹⁾ B. 11, 113 [1878].

Filtrieren der das Monokalium-Salz enthaltenden Lösung und bevor dieses sich abscheidet, weitere 8 ccm Salzsäure (1.185) zusetzt.

Die freie Säure fällt dann nach kurzer Zeit in Form eines sandigen Krystallpulvers aus. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisiert aus kochendem Wasser um. Man erhält aus konzentrierten Lösungen bei raschem Abkühlen ein schwach gelb gefärbtes Krystallmehl, bei langsamer Krystallisation diamantglänzende, hell bernsteingelbe, derbe Krystalle. Sie sind schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Äther. In überschüssiger Soda, Lauge, Ammoniak, Acetat lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Schmelzpunkt unter Zersetzung 247—248°.

0.1347 g Sbst.: 0.1380 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₆H₆O₆NAs. Ber. C 27.38, H 2.28.

Gef. » 27.95, » 2.54.

Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure,

NO₂:NO₂:OH:AsO₃H₂ = 5:3:2:1.

13 g der vorstehend beschriebenen Säure werden in 60 ccm Monohydrat bei 0—5° unter Rühren gelöst. Dann läßt man 7.3 g einer Mischsäure, enthaltend 44.7 Gew.-Proz. Salpetersäure, eintropfen, wobei man die Temperatur zwischen 0° und 2° hält. Wenn die Mischsäure ganz zugefügt ist, rührt man noch ca. 2 Stunden bei +5° und gießt dann auf 200 g Eis aus. Die Dinitrosäure scheidet sich nach längerem Stehen in Form von ganz schwach gelblich gefärbten Nadelchen aus, die in rohem Zustande bei 238°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser bei 237° schmelzen. Die Lösung in Lauge ist noch weit intensiver gelb (bis orange) gefärbt, als die der Mononitro-Verbindung; sie unterscheidet sich von dieser letzteren außerdem in charakteristischer Weise dadurch, daß sie durch Zusatz von wenig Hydrosulfit sich zunächst tiefrot färbt (Bildung der Nitroaminooxy-Verbindung?) und erst bei Zusatz von überschüssigem Hydrosulfit beim Erwärmen heller wird, während die Mononitro-Verbindung fast sofort entfärbt wird und die erwähnte Farbreaktion nicht zeigt.

0.2071 g Sbst.: 0.1780 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 719 mm).

C₆H₅O₅N₂As. Ber. C 23.37, H 1.62, N 9.09.

Gef. » 23.43, » 2.10, » 8.96.

5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-arseno-benzol.

Entsteht bei durchgreifender Reduktion der *p*-Nitrophenol-arsinsäure, z. B. mit Natriumhydrosulfit; es bildet ein gelbliches Pulver,

löslich in Alkalilauge und in Salzsäure. Das mikrokristallinische Dichlorhydrat ist isomer mit dem Heilmittel Salvarsan; die alkalische Lösung gibt mit *p*-Xylenol zusammen oxydiert (Natriumhypochlorit) eine prächtig kornblumenblaue Lösung der entsprechenden Indophenol-arsinsäure.

442. A. Bertheim und L. Benda:

Die Konstitution der »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure« und der Michaelisschen Nitro-phenyl-arsinsäure.

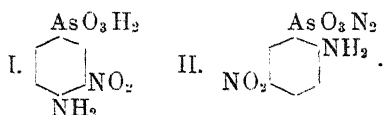
[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M., und dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Durch Nitrieren von Phenyl-arsinsäure hatte Michaelis¹⁾ eine Nitrophenylarsinsäure erhalten, die Frage nach der Stellung der Nitro-Gruppe zum Arsensäure-Rest jedoch offen gelassen.

Diese Nitrophenylarsinsäure hatte später der eine²⁾ von uns zur Aminosäure reduziert und dabei gezeigt, daß das Reaktionsprodukt jedenfalls mit der damals allein bekannten, durch Arsenierung von Anilin entstehenden *p*-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) nicht identisch ist. Es blieb demnach noch zu entscheiden, ob in der neuen, »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure« die *meta*- oder die *ortho*-Verbindung vorliegt. Die Beantwortung dieser Frage ist uns nunmehr folgendermaßen gelungen:

Von den verschiedenen, theoretisch möglichen Nitro-amino-phenyl-arsinsäuren sind bisher zwei genau untersucht und in ihrer Konstitution festgelegt, die 4-Amino-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure oder Nitro-arsanilsäure³⁾ (Formel I) und die 2-Amino-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure oder *p*-Nitrانilin-arsinsäure⁴⁾ (Formel II):



¹⁾ B. 27, 263 [1894]; A. 320, 294. Loesner, Diss., Rostock 1893.

²⁾ A. Bertheim, B. 41, 1655—57 [1908]. D. R.-P. 206344 vom 1. 12. 07 [11. 1. 09] der Farbwerke Höchst; Friedländer, 9, 1038.

³⁾ A. Bertheim, B. 44, 3092 [1911].

⁴⁾ L. Benda, vorhergehende Abhandlung.

Wir konnten nun sowohl von der einen wie von der anderen dieser beiden Substanzen durch Ersatz der Amino-Gruppe gegen Wasserstoff zu einer Nitro-phenyl-arsinsäure gelangen, die unzweifelhaft die *meta*-Verbindung darstellt. Durch Reduktion resultierte daraus *m*-Amino-phenyl-arsinsäure, und diese erwies sich als identisch mit der früher aus Michaelisscher Nitro-phenyl-arsinsäure dargestellten »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure«. Damit ist die letztere, sowie die Michaelissche Nitro-phenyl-arsinsäure selbst als *meta*-Verbindung erkannt. Der Befund entspricht der früher¹⁾ auf Grund der Substitutionsregelmäßigkeiten ausgesprochenen Vermutung, daß bei der Nitrierung der Phenylarsinsäure nach Michaelis der Eintritt der Nitro-Gruppe in die *meta*-Stellung zu dem — stark sauren — Arsen-säure-Rest erfolgen dürfte.

Experimentelles.

1. *m*-Nitro-phenyl-arsinsäure aus Nitro-arsanilsäure.

a) Diazotierung der Nitro-arsanilsäure. 131 g Nitro-arsanilsäure [0.5 Mol.] wurden in 400 ccm Wasser und 100 ccm ¹⁰/₁-*n*. Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 175 ccm Wasser versetzt. Diese Flüssigkeit rührte man unter guter Kühlung in ein Gemisch aus 650 ccm Wasser und 390 ccm Salzsäure (D. 1.12) ein und erhielt eine fast klare Diazolösung.

b) Der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff vollzog sich nach dem Verfahren von Mai²⁾ genau wie früher bei der Darstellung der Phenyl-arsinsäure aus Diazophenyl-arsinsäure beschrieben³⁾.

Unter Turbinieren und Kühlen gab man die Diazolösung zu 265 g Natriumhypophosphit, gelöst in 500 ccm Wasser und 325 ccm Salzsäure (D 1.12). Am nächsten Tage wurde die nicht mehr kuppelnde Flüssigkeit in 750 ccm konzentriertes Ammoniak einfiltriert und mit Chlorbarium [250 g in 750 ccm Wasser] gefällt. Das Filtrat vom Barytniederschlag wurde neutralisiert und daraus durch Zusatz von überschüssigem Zinkacetat nitro-phenyl-arsinsaures Zink niedergeschlagen. Dieses zerlegte man nach dem Absaugen und Auswaschen durch Umkochen mit 1 l Wasser und 1.5 l Sodalösung (10-proz.)⁴⁾, saugte vom Zinkcarbonat ab, machte das Filtrat mit Salzsäure

¹⁾ P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 40, 3295 [1907].

²⁾ B. 35, 162 [1902]. ³⁾ B. 41, 1855 1908].

⁴⁾ Es erwies sich als vorteilhaft, der noch heißen Masse in kleinen Anteilen Kaliumpermanganat-Lösung zuzusetzen, solange diese noch momentan reduziert wird; dadurch werden Reste von unterphosphoriger Säure unschädlich gemacht, so daß sie später beim Ansäuern keine unerwünschten Reduktionswirkungen ausüben können.

kongosauer und dampfte es zur Krystallisation ein. Ausbeute 55.5 g = 45 % der Theorie; weitere Mengen konnten durch Eindampfen der Mutterlaugen zur Trockne und Extraktion mit Methylalkohol gewonnen werden.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert und dabei die von der Nitrierung der Phenylarsinsäure her wohlbekannten, glänzenden Blättchen erhalten.

0.1498 g Sbst.: 0.1610 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 6.45 ccm N (14°, 721 mm). — 0.2547 g Sbst.: 0.1607 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₆O₃NAs (247). Ber. C 29.15, H 2.43, N 5.67, As 30.36.

Gef. » 29.31, » 2.81, » 5.83, » 30.46.

2. *m*-Nitro-phenyl-arsinsäure aus *p*-Nitrilanilin-arsinsäure.

Eine Lösung von 26 g *p*-Nitrilanilin-arsinsäure in 200 ccm Wasser und 100 ccm $\frac{1}{1}$ -Natronlauge wurde mit 100 ccm $\frac{1}{1}$ -Natriumnitrit versetzt und die Mischung in 600 ccm 2-*n*-Schwefelsäure eingebracht. Zur fertigen Diazolösung fügte man bei gewöhnlicher Temperatur 600 ccm Alkohol und 3 g Kupferbronze, filtrierte nach beendigter Stickstoffentwicklung und dampfte das Filtrat auf ca. 300 ccm ein. Als nun soviel konzentrierte Natronlauge zugegeben wurde, daß Kongo-papier noch schwach gebläut wurde (85 ccm Natronlauge von 40° Bé), krystallisierte beim Erkalten *m*-Nitrophenylarsinsäure aus; sie konnte wie oben gereinigt werden.

m-Amino-phenyl-arsinsäure, »Metarsanilsäure«.

Zur Reduktion der auf die eine oder andere Weise erhaltenen *m*-Nitrophenyl-arsinsäure wurden 30 g dem früher¹⁾ beschriebenen Reduktionsverfahren mit Natriumamalgam unterworfen.

Der Umweg über das Zinksalz erwies sich dabei als überflüssig. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols nahm man einfach mit 120 ccm Wasser auf, trennte vom Quecksilber und ließ nach Zusatz von 150 ccm Salzsäure (D. 1.19) 12 Stdn. stehen. Nun wurde von ausgeschiedenem Kochsalz und Nebenprodukten abgesaugt und das Filtrat solange mit konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt, bis die Reaktion auf Kongo eben verschwand. Beim Reiben der Gefäßwände schied sich die *m*-Amino-phenyl-arsinsäure in sehr guter Ausbeute ab; zur Analyse wurde sie aus Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert.

0.2307 g Sbst.: 0.2833 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 709 mm). — 0.2518 g Sbst.: 0.1806 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₅O₃NAs (217). Ber. C 33.18, H 3.69, N 6.45, As 34.56.

Gef. » 33.49, » 3.87, » 6.61, » 34.63.

¹⁾ B. 41, 1657 [1908] und D. R.-P. 206344.

0,2500 g Sbst. verbrauchten zur Diazotierung 11,5 cem $\frac{1}{10}$ -NaNO₂ statt 11,52 cem der Theorie.

Die Metarsanilsäure bildet prächtige Prismen und gleicht darin sowie in ihrem ganzen Verhalten, z. B. gegen Lösungsmittel, gegen Jodwasserstoff, gegen Bromwasser, völlig der sogenannten »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure«¹⁾, mit welcher sie auch im Schmp. (214°) übereinstimmt. Mischproben aus dieser, aus Michaelisscher Nitrophenyl-arsinsäure dargestellten Aminosäure und Metarsanilsäure zeigten den gleichen Schmp. 214°.

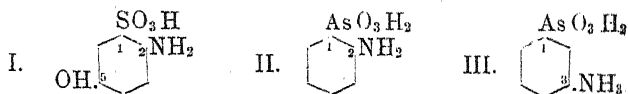
443. L. Benda: Über *p*-Phenylendiamin-arsinsäure²⁾.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von Leop. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Wie in der Mitteilung über die *p*-Nitrانilin-arsinsäure³⁾ schon angedeutet wurde, gelingt es, diese Säure unter bestimmten Bedingungen in der Weise zu reduzieren, daß nur die Nitro-Gruppe, nicht aber der Arsensäure-Rest in Reaktion tritt. Sehr gute Ausbeuten erhält man, wenn man in (Curcuma!) alkalischer Lösung mit Eisenoxydul reduziert.

Die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure zeigt in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit der entsprechenden Sulfosäure, verhält sich jedoch bei gewissen Reaktionen ganz anders, als man es nach den, die Sulfosäure betreffenden Literaturangaben erwarten sollte. Nach den Angaben des D. R. P. 160170 (Friedl., 8, 133) erhält man z. B. durch Diazotieren und Umkochen der *p*-Phenylendiamin-sulfosäure die *p*-Aminophenol-sulfosäure, OH:NH₂:SO₃H = 5 : 2 : 1 (Formel I).



Ich hoffte daher, durch Diazotierung der Phenylendiamin-arsinsäure und nachherige Eliminierung der Diazo-Gruppe die lange gesuchte *o*-Arsanilsäure (II) zu bekommen.

Statt ihrer entstand aber die bereits bekannte *m*-Arsanilsäure (III). Es wird also beim Diazotieren der *p*-Phenylendiamin-arsin-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Zum Patent angemeldet durch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst.

³⁾ B. 44, 3293 [1911].

säure, im Gegensatz zu der *p*-Phenylendiaminsulfosäure, nicht die *meta*-ständige, sondern die in *ortho*-Stellung zum Arsensäure-Rest befindliche Amino-Gruppe diazotiert.

Es ist dies um so bemerkenswerter, als auch beim Diazotieren der 1.4-Naphthylendiamin-3-sulfosäure¹⁾ die *m*-Amido-Gruppe diazotiert wird und ferner das Nitro-*p*-phenylendiamin²⁾ sich ebenso verhält. Die Arsinsäure scheint somit in diesem Falle eine Ausnahme zu bilden³⁾.

Es wurde nun versucht, auf dem entgegengesetzten Wege zur *o*-Arsanilsäure zu gelangen: *p*-Phenylendiamin-arsinsäure wurde diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt; der entstandene Mono-azofarbstoff ließ sich glatt diazotieren. Zur Entfernung der Diazo-Gruppe wurde dann mit Alkohol und etwas Kupferbronze behandelt. Schließlich wurde der Farbstoff durch Reduktion gespalten. Leider gelang es nicht, aus dem Reduktionsgemisch *o*-Arsanilsäure zu isolieren. — Ein etwas besseres Resultat lieferte ein Versuch, bei welchem zunächst die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure monoacetyliert⁴⁾, dann diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt worden war. Der acetylierte Farbstoff ließ sich sehr leicht reinigen, verseifen und schließlich entamidieren. — Nach der Spaltung durch Reduktion ließ sich in der Lösung *o*-Arsanilsäure mit Sicherheit nachweisen⁵⁾; ein krystallisiertes Produkt konnte jedoch auch auf diesem Wege nicht erhalten werden⁶⁾. Es soll daher auf die Einzelheiten dieser beiden erfolglosen Versuche nicht eingegangen werden. Dagegen wird im experimentellen Teil die Darstellung der *m*-Arsanilsäure aus *p*-Phenylendiamin-arsinsäure geschildert werden, weil sich hierbei Gelegenheit bietet, die Isolierung von Aminoaryl-arsinsäuren aus komplizierten Gemischen auf dem Wege über einen schwer löslichen Azofarbstoff (am besten den β -Naphthol-Farbstoff) zu beschreiben, welche Methode mir in verschiedenen Fällen gute Dienste geleistet hat.

¹⁾ Friedländer, 5, 508.

²⁾ Bülow und Mann, B. 30, 977 [1897].

³⁾ Diazotiert man in essigsaurer Lösung, so scheinen sich die beiden isomeren Monodiazoverbindungen neben einander zu bilden.

⁴⁾ Die Acetylierung fand dabei — im Gegensatz zu der Diazotierung — in der *m*-Amino-Gruppe statt.

⁵⁾ Mit Hilfe einer Reaktion, die bei der Beschreibung der *o*-Arsanilsäure mitgeteilt werden wird und die es ermöglicht, rasch und mit ganz geringen Substanzmengen die *ortho*-Säure von der *meta*- und *para*-Säure zu unterscheiden.

⁶⁾ Ich erhielt schließlich die *o*-Arsanilsäure auf verhältnismäßig einfachem Wege (siehe die folgende Mitteilung).

Die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure hat sich als wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung bisher unzugänglicher aromatischer Arsenverbindungen erwiesen.

Über ihre biologischen Eigenschaften wird Exz. Ehrlich an anderem Orte berichten.

Experimenteller Teil.

Darstellung

der *p*-Phenylendiamin-arsinsäure, $\text{NH}_2:\text{NH}_2:\text{AsO}_3\text{H}_2 = 5:2:1$.

78 g *p*-Nitrilanilin-arsinsäure¹⁾ werden in 900 ccm Wasser und 480 ccm 10-fachnormaler Natronlauge gelöst. Man läßt dann unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur langsam so viel Eisenoxydulsalz-Lösung (ca. 500 ccm einer Eisenchlorür-Lösung von 20.6 Vol.-Proz. Eisen) einlaufen, bis auf Filtrierpapier kein gelber »Auslauf« mehr wahrzunehmen ist. Die Mischung muß bis zum Schluß alkalisch (auf Curcuma) reagieren. Man saugt ab, wäscht den Eisenschlamm mit heißem Wasser und versetzt die Filtrate mit so viel Schwefelsäure von 66° Bé, daß Kongopapier gerade gebräunt wird. Nach längerem Stehen hat sich die Phenylendiamin-arsinsäure in feinen Nadeln abgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich; in verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Alkalien und essigsauerm Natrium löst sie sich leicht, in Alkohol nur sehr schwer. Auf 210—215° erhitzt, zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, färbt sie sich allmählich violett.

Beim Diazotieren wird nur 1 Molekül Nitrit verbraucht. Die Diazolösung kuppelt nur träge mit R-Salz (rotviolett), dagegen leicht mit Resorcin (gelborange), β -Naphthol (rot).

Titration mit $\frac{n}{10}$ -Nitritlösung.

0.500 g Sbst., in 20 ccm $\frac{n}{1}$ -Salzsäure + 40 g Eis gelöst, verbrauchen bei 0°: 21.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit.

Ber. für 1 NH_2 -Gruppe 6.89.
» 2 » 13.79. Gef. NH_2 6.98.

0.1475 g Sbst.: 16.2 ccm N (16.5°, 712 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$. Ber. N 11.8. Gef. N 12.06.

Überführung von *p*-Phenylendiamin-arsinsäure in *m*-Aminophenyl-arsinsäure.

23 g der Diamin-Säure werden in 500 ccm 2-fachnormaler Schwefelsäure gelöst und unter 0° mit 95 $\frac{n}{1}$ -Nitrit (statt 100) diazotiert.

¹⁾ L. Benda, B. 44, 3293 [1911].

Die Lösung wird hierauf mit 500 ccm Alkohol (95 %) und 3 g Kupfer versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf $+8^{\circ}$, es tritt starke Gasentwicklung auf, und nach 5–10 Minuten langem Rühren ist mit Resorcin keine Diazoverbindung mehr nachweisbar. Man filtriert ab, äthert das Filtrat aus, um Alkohol, Aldehyd usw. zu entfernen, kühlt die Lösung wieder auf 0° ab und diazotiert die nun darin befindliche Monoaminophenyl-arsinsäure, wozu wieder ca. 95 ccm normal Nitrit verbraucht werden.

Die rohe Diazolösung wird hierauf gekuppelt mit einer Lösung von 16 g β -Naphthol in 110 ccm Normalnatronlauge und 1000 ccm 2-fachnormaler Soda. Man rührt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und saugt dann den ausgefallenen, rotorange gefärbten Farbstoff ab. Zur Reinigung löst man ihn in heißem Wasser, filtriert, säuert mit Salzsäure an und kocht die auf etwa 2 l gebrachte Suspension auf. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und kocht den Rückstand nochmals mit 1 l Wasser aus. Um ihn noch weiter zu reinigen, löst man ihn in heißer verdünnter Sodalösung und fällt ihn mit Essigsäure. Der Farbstoff bildet ein rotes Pulver, das sich in Soda mit oranger Farbe löst; auf Filtrierpapier gebracht und mit normaler Natronlauge betupft, wird die Färbung schmutzig rötlich¹⁾.

Die Reduktion des Farbstoffs kann auf folgende Weise ausgeführt werden:

5 g Farbstoff werden in 75 ccm Wasser und 10 ccm 10-fachnormaler Natronlauge gelöst und bei ca. 25° mit 10 g »Hydrosulfit rein« versetzt. Die Temperatur steigt von 25° auf etwa 37° . Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird Kohlensäure in das Gemisch eingeleitet, damit das gebildete 1-Amino-2-naphthol vollständig gefällt und seine Oxydation verhindert wird. Wenn eine filtrierte Probe bei weiterem Einleiten von Kohlensäure sich nicht mehr trübt, wird abgesaugt und das hellgelblich gefärbte, klare Filtrat so lange mit einem Sauerstoff- bzw. Luftstrome behandelt, bis alles überschüssige Hydrosulfit zerstört ist. Es ist dies unbedingt nötig, da sonst bei der Aufarbeitung das Hydrosulfit auf den Arsensäure-Rest einwirken würde. Sobald eine Probe der Lösung Indigocarmin in der Kälte nicht mehr entfärbt, dampft man die auf Curcuma schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit stark ein, um den größten Teil der anorganischen Salze zur Ausscheidung zu bringen. Man saugt von diesen ab und macht die filtrierte Lösung mit doppelt-normaler Schwefelsäure schwach mineralsauer²⁾ (Kongopapier soll gerade gebräunt werden).

¹⁾ Der Farbstoff aus der *o*-Arsanilsäure zeigt diesen Farbumschlag nicht (s. die folgende Mitteilung).

²⁾ Säuert man vor dem Eliminieren der großen Menge anorganischer Salze (Sulfite usw.) an, so wird ein Teil der Arsinsäure durch die fre werdende schweflige Säure zu *m*-Aminophenyl-arsenoxyd reduziert. — Man

Nach einigem Stehen scheiden sich weiße Warzen ab. Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bilden sie stark glänzende, kurze Prismen, die bei 214° schmelzen, in kaltem Wasser nur äußerst schwer, in siedendem Wasser besser, in Alkalien, sowie in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure wird keine basische Substanz abgespalten.

Die Substanz erwies sich nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten als identisch mit der Bertheimschen »isomeren« Aminophenyl-arsinsäure¹⁾, deren Konstitution (es ist die *m*-Aminophenyl-arsinsäure) wir mittlerweile festgestellt haben²⁾.

0.5000 g Sbst. brauchen 23.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit.

$C_6H_5O_3Na$ s. Ber. NH_2 7.37. Gef. NH_2 7.47.

444. L. Benda: *o*-Aminophenyl-arsinsäure (*o*-Arsanilsäure).

[Mitteilung aus dem Laborat. von Leop. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Wie schon bei der Beschreibung der *p*-Nitrilanilin-arsinsäure³⁾ erwähnt wurde, läßt sich diese Säure acetylieren. Infolge der außerordentlichen Unbeständigkeit des Acetylderivates gelang es jedoch nicht, dieses zu reduzieren, ohne daß dabei gleichzeitig (bezw. schon vorher) Verseifung eintrat. Besser brauchbar für diesen Zweck ist die Oxalyl-Verbindung bezw. die Dinitro-oxanilid-diarsinsäure. Man kann diese Säure in neutraler oder schwach essigsaurer Suspension mit Eisenpulver zu der entsprechenden Amino-Verbindung reduzieren, und diese letztere kann durch Entamidierung in die *o*-Oxanilid-*o*,*o*-diarsinsäure übergeführt werden. Durch Verseifung erhält man daraus die *o*-Arsanilsäure.

Damit ist nun auch die dritte Aminophenyl-arsinsäure zugänglich geworden.

kann diesen Fehler korrigieren, indem man nach dem Verjagen des Schwefeldioxyds die Lösung mit Soda oder Ammoniak alkalisch macht; die Arsinsäure bleibt in Lösung, während das Arsenoxyd ausfällt; man setzt dann tropfenweise Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis alles gelöst, also das Arsenoxyd wieder zur Arsinsäure oxydiert ist. Die weitere Aufarbeitung geschieht, wie oben angegeben.

¹⁾ B. 41, 1655 [1908].

²⁾ B. 44, 3297 [1911].

³⁾ B. 44, 3298 [1911].

Ihre Konstitution wurde durch die glatt verlaufende Umwandlung in *o*-Jodanilin bewiesen (s. experimenteller Teil).

Die *o*-Arsanilsäure unterscheidet sich in physikalischer Hinsicht von ihren Isomeren zunächst durch ihre große Löslichkeit (durch die ihre Isolierung sehr erschwert worden ist); sie bildet leicht übersättigte Lösungen.

Sie löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht auf, während die *p*-Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich ist und die *m*-Verbindung selbst in der Siedehitze 50 Tle. Wasser zur Lösung braucht¹⁾.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153° (Zersetzung).

Die *meta*-Säure schmilzt bei 214° (Zersetzung).

Die *para*-Säure zersetzt sich gegen 300°.

Bemerkenswert für die *ortho*-Säure ist auch die verhältnismäßig geringe Haftfestigkeit des Arsensäure-Restes.

Während aus *p*-Arsanilsäure erst durch Kochen mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure das Arsen abgespalten wird und die *meta*-Verbindung unter gleichen Bedingungen gegen die genannten Agenzien beständig ist, wird die *ortho*-Arsanilsäure schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (bei 80° erfolgt die Spaltung momentan) glatt in Arsensäure und *o*-Jodanilin zerlegt. Selbst beim Erhitzen wäßriger Lösungen von (nicht vollkommen reiner) *o*-Arsanilsäure tritt deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Anilin auf. Im Georg-Speyer-Haus wurde durch Exz. Ehrlich festgestellt, daß die *o*-Arsanilsäure giftiger ist als die *para*-Verbindung. Man wäre versucht, diesen Umstand mit der leichten Abspaltbarkeit des Arsens in Zusammenhang zu bringen, wenn die *meta*-Arsanilsäure, in der das Arsen am festesten haftet, nicht ebenso giftig wäre wie die *para*-Säure.

Die *o*-Arsanilsäure ist im übrigen in chemischer Beziehung ihren Isomeren recht ähnlich. Sie läßt sich mit Nitrit scharf titrieren; ihre Diazo-Verbindung läßt sich in die leicht lösliche *o*-Oxyphenylarsinsäure überführen. Hydrosulfit gibt beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von *o,o*-Diamino-arseno-benzol.

Leicht und rasch läßt sich die *ortho*-Säure von den Isomeren auf folgende Weise unterscheiden:

Man diazotiert wenig Substanz im Reagensglas und kuppelt einen Tropfen der Diazolösung auf Filtrierpapier mit sodaalkalischer β -Naphthol-Lösung. Alle 3 Isomere geben unter diesen Bedingungen einen orangen Farbstoff (derjenige aus *ortho*-Arsanilsäure ist ein wenig gelbstichiger als der aus den iso-

¹⁾ Berthelm, B. 41, 1657 [1908].

meren Verbindungen). Betupft man nun diese Färbungen mit einem Tropfen $\frac{m}{1}$ -Natronlauge, so schlagen die Farbstoffe aus *meta*- und *para*-Arsanilsäure nach schmutzigrot bis violettrot um, während der *ortho*-Farbstoff gelber (bei größerer Konzentration kaum sichtbar verändert) wird¹⁾.

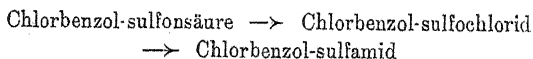
Experimenteller Teil.

Oxalyl-Derivat der *p*-Nitrilanil-arsinsäure ($\text{NO}_2:\text{NH}_2:\text{AsO}_3\text{H}_2 = 5:2:1$) und seine Reduktion zur Diamino-oxanilidiarsinsäure.

104 g *p*-Nitrilanil-arsinsäure werden zusammen mit 200 g Oxalsäure fein gepulvert und mit 40 ccm 10-fachnormaler Natronlauge zu einem Brei verrieben. Man erhitzt dann im Ölbad so, daß die Temperatur des Bades etwa 175° beträgt. Dabei steigt die Innentemperatur nur langsam, so lange Wasser fortgeht (ca. 110 – 130°); schließlich wird die Masse fest. Man erhitzt dann noch so lange, bis die Innentemperatur etwa 160 – 165° beträgt. Die Temperatur des Bades soll nicht über 175° steigen. Nun wird das Reaktionsgemisch mit 2.4 l Wasser verrieben und gerührt. Bevor man filtriert, läßt man einige Zeit stehen, damit unveränderte Nitrilanil-arsinsäure, die stets noch in dem Gemisch vorhanden ist, sich absetzen kann. Die überstehende, milchig-weiße Suspension wird abgesaugt, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen und direkt als Paste der Reduktion unterworfen.

Reduktion: 600 g Eisenpulver werden mit 40 ccm Essigsäure (50-proz.) und 500 ccm Wasser in einem eisernen Topf verrührt. Man erhitzt die Mischung mit direkter Flamme zum Sieden und trägt die fein verriebene Paste (s. oben) in kleinen Portionen ein. Unter ständigem gutem Rühren wird etwa 2 Stunden lang erhitzt. — Man saugt dann ab (das Filtrat enthält fast nichts von dem Reduktionsprodukt) und zieht den Rückstand mit etwa doppeltnormaler heißer Soda-Lösung

¹⁾ Nach Bamberger und Hindermann (B. 30, 654 [1897]) sind *ortho*- und *para*-Sulfanilsäure zum Verwechseln ähnlich. Um sie mit Sicherheit von einander zu unterscheiden, haben die genannten Autoren sie folgendermaßen in



übergeführt und die Schmelzpunkte der Sulfamide bestimmt. Mit Hilfe der oben für die entsprechenden Arsinsäuren angegebenen Reaktion kann man, wie nun festgestellt wurde, auch die *o*- und *p*-Sulfanilsäuren rasch und mit minimalen Substanzmengen von einander unterscheiden. Das Gleiche gilt für die *o*- und *p*-Aminobenzoessäure.

mehrmals bzw. so oft aus, bis eine filtrierte und diazotierte Probe mit R-Salz keinen violettroten Farbstoff mehr gibt. Nun werden die Filtrate vereinigt und mit Salzsäure angesäuert (Kongo). Das neue Produkt fällt aus; man saugt ab, wäscht und trocknet.

Diazotierung und Eliminierung der Diazo-Gruppe.

15 g des so erhaltenen Produktes werden in 85 ccm 2-fachnormaler Soda und 115 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm $\frac{1}{1}$ -Nitritlösung vermischt. Diese Lösung läßt man einfließen in 560 ccm 2-fachnormaler Schwefelsäure, wobei die Diazoverbindung als grauer Schlamm ausfällt. Eine Probe davon gibt mit R-Salz eine prächtig blaurote Färbung. Man setzt nun zu der Suspension 375 ccm Alkohol und 1.5 g Kupfer (sogen. Kupferbronze) und wärmt auf 55–60° an. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat und die R-Salz-Reaktion verschwunden ist, wird heiß abfiltriert. Dies muß sehr rasch geschehen, da sonst die neue Verbindung zum Teil schon auf dem Filter auskristallisiert. — Aus dem Filtrat scheidet sich ein sandiges, bräunliches Krystallpulver aus. Es kann direkt verseift werden. Will man es reinigen, so löst man es in heißer, 2-fachnormaler Natriumacetatlösung, setzt zunächst wenig $\frac{1}{1}$ -Salzsäure zu, bis sich Flocken ausscheiden, filtriert rasch durch ein Faltenfilter und versetzt das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure. Es fallen silberglänzende Blättchen aus, die nach der Analyse die Oxanilid-diarsinsäure repräsentieren.

0.1360 g Sbst.: 0.1712 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₇H₇O₄NAs. Ber. C 34.42, H 2.9.

Gef. » 34.34, » 3.2.

Verseifung: 9 g dieser Verbindung werden mit 360 ccm 2-fachnormaler Schwefelsäure einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Mit zunehmender Verseifung tritt allmählich Lösung ein. Sobald eine Probe von 12 ccm der Lösung beim Titrieren mit Nitrit ca. 11 ccm $\frac{1}{1}$ -Nitrit verbraucht, ist die Verseifung beendet. — Man filtriert und stellt das Filtrat mit Barythydrat genau neutral (Lackmus). Man saugt vom Bariumsulfat ab, wäscht mit heißem Wasser und engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein. — Aus der konzentrierten Lösung fällt überschüssiger Alkohol das Bariumsalz der *o*-Arsanilsäure als atlasglänzenden, krystallinischen Niederschlag. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol, dann mit Äther und trocknet. Um das Bariumsalz in die freie *o*-Arsanilsäure überzuführen, verrührt man es mit wenig Wasser zu einem feinen Brei und versetzt diesen mit soviel 2-fachnormaler Schwefelsäure, bis in einer filtrierten Probe kein Barium mehr nachzuweisen ist.

Die Mischung reagiert nun bereits auf Kongo schwach sauer. Man filtriert und dampft auf ein so kleines Volumen ein, daß schon in der Hitze ein Teil der freien *o*-Arsanilsäure auskrystallisiert; man setzt man ein wenig Tierkohle zu, kocht auf und filtriert.

Aus dem abgekühlten Filtrat scheidet sich, bisweilen erst nach längerem Stehen, die neue Verbindung in Form von Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°; sie ist sehr leicht löslich in Wasser (schon bei gewöhnlicher Temperatur), spielend löslich in Alkalien und in Säuren sowie in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Eisessig, nur spurenweise in Äther. — Magnesia-Mischung gibt mit der ammoniakalischen Lösung erst beim Erhitzen einen Niederschlag.

Das Silbersalz zeigt ein charakteristisches Verhalten: Versetzt man die neutrale Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so fällt zunächst ein amorpher, käsiger Niederschlag aus, der aber nach wenigen Sekunden (plötzlich und bei ruhigem Stehen des Reagensglases) sich in prächtig glänzende Nadelchen verwandelt.

Die wäßrige Lösung der *o*-Arsanilsäure färbt Kongopapier violett.

Über ihre therapeutischen Eigenschaften soll an anderer Stelle berichtet werden.

0.1654 g Sbst.: 0.2020 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.5000 g Sbst.: 22.5 ccm ⁿ/₁₀-Nitrit.

C₆H₃O₃NAs. Ber. C 33.18, H 3.69, NH₂ 7.37.

Gef. » 33.31, » 4.01, » 7.30.

Überführung der *o*-Arsanilsäure in *o*-Jodanilin.

1.1 g der Säure werden in 10 ccm normaler Natronlauge und 5 ccm Wasser gelöst und mit 2.5 g Jodkalium + 15 ccm 2-fachnormaler Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Erhitzen auf 80–85° übersättigt man mit Soda-lösung und kühlt ab. Es fällt ein Krystallpulver aus, von dem abgesaugt wird. Man löst es in Äther. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung erhält man glänzende, weiße Nadeln, die bei 56° schmelzen und sich als reines *o*-Jodanilin erweisen.

445. Alfred Einhorn, Leo Rothlauf und Rudolf Seuffert: Zur Kenntnis acylierter Salicylsäuren.

[Mittlg. v. A. Einhorn, a. d. Labor. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Schon verschiedentlich ist versucht worden, die Benzoylsalicylsäure darzustellen, ohne daß es bisher gelungen wäre, dieses Ziel in befriedigender Weise zu erreichen. Als Gerhard¹⁾ Benzoylchlorid auf Natriumsalicylat in der Wärme reagieren ließ, erhielt er ein biegsames, schmieriges, nur schwer zu reinigendes Einwirkungsprodukt, welches er als Benzoe-salicylsäureanhydrid bezeichnete, von dem Beilstein²⁾ angibt, daß es offenbar Benzoylsalicylsäure war.

Nach dem D. R. P. 169 247 der Firma Hofmann-La Roche³⁾ in Basel entsteht die Benzoylsalicylsäure bei der heftigen Reaktion, welche bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dinatriumsalicylat in einem neutralen, niedrig siedenden Lösungsmittel stattfindet. Lassar-Cohn und Josef Löwenstein⁴⁾ geben jedoch an, was wir durchaus bestätigen können, daß dieses Verfahren nur sehr geringe Ausbeuten liefert, die sich bei Anwendung des Dikaliumsalzes nach diesen Chemikern etwas verbessern lassen sollen.

Lassar-Cohn und Löwenstein ist es nicht gelungen, aus Benzoylchlorid und Salicylsäure weder beim direkten Erhitzen, noch nach der Schotten-Baumannschen oder der Pyridin-Methode Benzoylsalicylsäure zu erhalten, trotzdem, wie sie besonders hervorheben, die Untersuchungen sehr genau durchgeführt wurden. Das kann aber schwerlich der Fall gewesen sein, denn, wie ich in Gemeinschaft mit Seuffert fand, bietet es in der Tat nicht die geringsten Schwierigkeiten, nach der Pyridin-Methode Benzoylsalicylsäure in guter Ausbeute herzustellen; wir haben auch beobachtet, daß sie bei direkter Einwirkung von Benzoylchlorid auf salicylsaures Natrium bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, es aber in Hinsicht auf die guten Resultate, welche die Pyridin-Methode gibt, für überflüssig gehalten, dieses Verfahren noch weiter auszuarbeiten.

Außer der Benzoylsalicylsäure wurde mit Seuffert nach der Pyridin-Methode noch die Isovaleryl- und Cinnamoylsalicylsäure und mit Rothlauf auf verschiedenen Wegen die Carbothymoxy- und Carbomenthoxysalicylsäure dargestellt.

¹⁾ A. 87, 161. ²⁾ Beilstein, II., S. 1497.

³⁾ Friedländer, 8, 949.

⁴⁾ B. 41, 3360 [1908].

Benzoyl-salicylsäure, $C_6H_4(COOH).O.CO.C_6H_5$ (S.)¹⁾.

Wir haben das Verfahren zur Darstellung von Benzoyl-salicylsäure aus Salicylsäure und Benzoylchlorid in Gegenwart tertiärer Basen mit Pyridin, Dimethylanilin und Chinolin genau durchgearbeitet und gefunden, daß die besten Ausbeuten — 82–83 % der Theorie — erhalten werden, wenn man folgende Vorschrift befolgt.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 10 g Salicylsäure und 15 g Pyridin in 50 ccm Äther tropft man 10 g Benzoylchlorid, gießt die Flüssigkeit dann auf gestoßenes Eis und konzentrierte Salzsäure, wäscht die Ätherlösung noch mehrmals mit Salzsäure und Wasser aus und entzieht ihr mit Sodalösung die organischen Säuren. Fügt man nun vorsichtig Eisessig zur alkalischen Lösung, so fällt die entstandene Benzoyl-salicylsäure aus, während unangegriffene Salicylsäure in Lösung bleibt.

Zur Reinigung krystallisiert man die Benzoyl-salicylsäure aus verdünntem Spirit um, aus dem sie sich in Nadeln vom Schmp. 132° abscheidet; sie ist in Äther und Benzol leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0.2046 g Sbst.: 0.5206 g CO_2 , 0.0758 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69.42, H 4.13.

Gef. » 69.39, » 4.14.

Natriumsalz. Löst man Benzoyl-salicylsäure in unzulänglicher Menge Soda auf, filtriert von ungelöster Substanz ab und engt das Filtrat im Exsiccator ein, so erhält man das Natriumsalz, welches aus Spirit in Prismen krystallisiert.

0.2375 g Sbst.: 0.0642 g Na_2SO_4 .

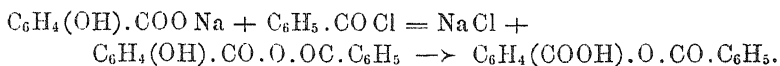
$C_{14}H_9O_4Na$. Ber. Na 8.71. Gef. Na 8.76.

Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur molekulare-Mengen Benzoylchlorid und salicylsaures Natrium direkt zusammen und rührt um, so findet unter spontaner Temperaturerniedrigung Einwirkung statt.

Löst man dann nach 6–8 Stunden die fest gewordene Reaktionsmasse in verdünnter Soda auf und säuert mit Essigsäure an, so erhält man annähernd 50 % der theoretischen Menge Benzoyl-salicylsäure.

¹⁾ Der Anteil meiner Mitarbeiter an den einzelnen Präparaten ist durch die beigefügten Anfangsbuchstaben S. = Seuffert und R. = Rothlauf bezeichnet.

Der Verlauf dieser Reaktion dürfte wohl der sein, daß sich in der ersten Phase des Prozesses Salicylsäure-benzoesäureanhydrid bildet, welches sich dann in Benzoylsalicylsäure umlagert:



Isovaleryl-salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}).\text{O.CO.CH}_2.$
 $\text{CH}(\text{CH}_2)_2 \text{ (S.)}$

Diese Säure wird schon in dem englischen Patent Nr. 9123 beschrieben, nach dem sie bei 1-stündigem Erwärmen von Salicylsäure und Isovaleriansäurechlorid mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht. Wir haben sie folgendermaßen dargestellt:

8.8 g Isovalerylchlorid tropft man unter Kühlung mit Eis zu einer Lösung von 10 g Salicylsäure und 15 g Pyridin in ca. 50 ccm Äther und trägt die Flüssigkeit in Eis und konzentrierte Salzsäure ein, wäscht die Ätherlösung dann zunächst mit Salzsäure und Wasser aus, schüttelt sie mit Sodalösung durch und fällt aus letzterer die Isovaleryl-salicylsäure mit Eisessig. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder auf Zusatz von Ligroin zur Benzollösung in vierseitigen Blättchen vom Schmp. 95° und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Die Ausbeute beträgt 71.5 % der Theorie.

0.2218 g Sbst.: 0.5270 g CO_2 , 0.1252 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 64.86, H 6.31.

Gef. » 64.91, » 6.31.

Cinnamoyl-salicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}).\text{O.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_5$.

Jowett und Pyman¹⁾ haben diese Säure durch Erhitzen von Salicylsäure mit Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbad dargestellt. In einer Ausbeute von ca. 80 % der Theorie wurde sie von uns erhalten, als wir zu einer ätherischen Lösung von 8.1 g Salicylsäure und ca. 15 g Pyridin unter guter Kühlung tropfenweise eine ätherische Lösung von 10 g Zimtsäurechlorid fließen ließen und die Reaktionsmasse dann auf die gleiche Weise verarbeiteten, wie es in den vorhergehenden Fällen geschah.

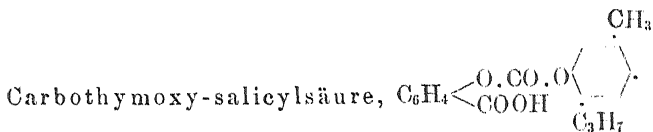
Die Cinnamoyl-salicylsäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. $150\text{--}152^\circ$ und gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion.

0.3038 g Sbst.: 0.7975 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.59, » 4.52.

¹⁾ P. Ch. S. 22, 317 [1906].



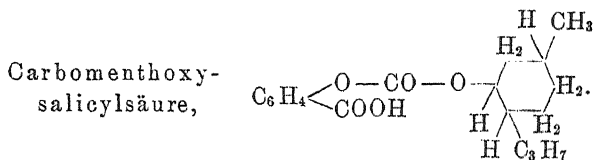
Eine Lösung von 10 g Salicylsäure und 20 g Dimethylanilin in 50 g Benzol versetzt man allmählich unter Kühlung mit 13.3 g Thymolkohlensäurechlorid und entfernt hierauf das Dimethylanilin durch Auswaschen mit Salzsäure. Kühlt man die Benzollösung nun ab, so krystallisiert zunächst unveränderte Salicylsäure aus, die man beseitigt, und beim weiteren Abkühlen scheidet sich dann unreine Carbothymoxy-salicylsäure (Schmp. 113°) ab, die abfiltriert wird.

Schüttelt man die zuvor noch mit Äther verdünnte Benzollösung schließlich noch mit verdünnter Sodalösung durch und säuert an, so gewinnt man den Rest dieser Säure, die zur Reinigung von Salicylsäure zunächst aus verdünntem Alkohol und dann aus Essigäther umkrystallisiert wird, wobei sie sich in zu Sternen vereinten Nadeln vom Schmp. 118° abscheidet; sie ist leicht löslich in Aceton, Sprit und Benzol, schwerer in Gasolin und gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion. Die Ausbeute beträgt nur 5.6 g.

0.2656 g Sbst.: 0.6674 g CO₂, 0.1363 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.50, H 5.73.

Gef. » 68.53, » 5.74.



Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g salicylsaurem Natrium in Aceton gibt man in Portionen 13.7 g Mentholkohlsäurechlorid und läßt die Flüssigkeit, die sich durch Abscheidung von Kochsalz bald trübt, 24 Stunden stehen; dann destilliert man, um Zersetzungen zu vermeiden, das Aceton möglichst schnell ab, löst den Rückstand in verdünnter Sodalösung, äthert aus und trägt die alkalische Flüssigkeit in verdünnte kalte Salzsäure ein. Die Carbomenthoxy-salicylsäure scheidet sich hierbei jedoch nicht direkt aus, sondern erst, wenn man einen Luftstrom über die Flüssigkeit leitet, der den Äther entfernt, welcher die Säure in Lösung hält. Nach 12–24 Stunden setzt sie sich jedoch vollständig in Form eines krystallinischen Niederschlages ab. Zur Entfernung beigemengter Salicylsäure wird die rohe Säure in Sprit gelöst, den man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, wobei die Carbomenthoxy-salicylsäure ausfällt, während

die Salicylsäure in Lösung bleibt. Schließlich krystallisiert man die Säure noch aus Ligroin um, aus dem sie in sehr großen sechsseitigen Prismen erhalten werden kann; sie schmilzt bei 121.5° und ist in Sprit, Aceton und Benzol sehr leicht löslich; mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung, und von ätzenden Alkalien wird sie in Salicylsäure und Menthol zerlegt. Die Ausbeute beträgt 9 g, entsprechend 45% der Theorie.

0.2655 g Subst.: 0.6553 g CO_2 , 0.18 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Ber. C 67.5, H 7.5.

Gef. » 67.32, » 7.58.

446. Hans Fischer und E. Bartholomäus: Zur Hämopyrrol-Frage.

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 11. November 1911.)

Knorr und Hess¹⁾ veröffentlichten vor kurzem die Synthese des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols und wiesen nach, daß dieser Körper nicht identisch ist mit dem von Nencki entdeckten und von Piloty als 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol erklärten Hämopyrrol.

Die Hauptdifferenz besteht in einem Schmelzpunktsunterschied des Pikrats um 23° .

Nencki sowohl wie Piloty²⁾ geben den Schmelzpunkt des Hämopyrrol-Pikrats zu 108.5° an, während Knorr und Hess für das Pikrat des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols $131-132^{\circ}$ finden.

Der eine von uns hat schon früher³⁾ beobachtet, daß der Schmelzpunkt des Hämopyrrol-Pikrats nicht bei 108.5° liegt, sondern höher.

Wir haben nun wiederum Hämopyrrol-Pikrat aus Blutfarbstoff nach der Nenckischen Methode dargestellt, das Hämopyrrol jedoch vor der Umwandlung in das Pikrat fraktioniert destilliert.

Da wir jedoch in einigen, nicht unwichtigen Punkten von der Nenckischen Vorschrift abgewichen sind, führen wir unser Verfahren an:

Hämin wird in Portionen von 9 g in 240 ccm Eisessig-Jodwasserstoff (ca. 37%) gelöst. Nachdem sehr schnell Lösung eingetreten ist, werden 27 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) zugesetzt. Nun erwärmt man $\frac{1}{4}$ Stunden im siedenden Wasserbad und fügt innerhalb 20–25 Minuten 20 g Jod-

¹⁾ Knorr und Hess, B. 44, 2758 [1911].

²⁾ Piloty und Quitmann, B. 42, 4697 [1909].

³⁾ Hans Fischer, H. 73, 228 [1911].

phosphonium und ca. 30 ccm Wasser abwechselnd in kleinen Portionen derartig zu, daß einerseits sich ständig Jodwasserstoff entwickelt und andererseits Harzbildung vermieden wird, die dann eintritt, wenn das Wasser zu schnell, besonders anfangs, zugesetzt wird. Bei richtiger Leitung der Operation ist nach der angegebenen Zeit die Lösung fast farblos, und es wird jetzt die mit Eis gekühlte Flüssigkeit möglichst schnell mit 33-prozentiger Natronlauge alkalisiert. Das Hämopyrrol wird nun als farbloses Öl mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom abgetrieben, das Destillat dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Nach einem geringfügigen Vorlauf geht die Hauptmenge bei 96° und 12 mm Druck über.

Den zuletzt übergehenden Anteil (96–100°) fingen wir für sich auf. Beim Abkühlen trat Krystallisation ein. Diese, von der Mutterlauge getrennt, stellte tafelförmige Krystalle dar, die sich an der Luft bald bräunten und dabei zersetzten. Der Schmelzpunkt war bei 69° unscharf. Die Reaktion mit Dimethylamido-benzaldehyd war negativ¹⁾, vielleicht liegt ein hydriertes Produkt vor. Leider war die erhaltene Menge an Krystallen zu gering für eine weitere Untersuchung.

Den scharf bei 96° und 12 mm Druck übergehenden Anteil wandelten wir in das Pikrat um, das den Schmp. 120–122° zeigte, nachdem schon vorher Sintern (ca. 116°) eingetreten war. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

0.1642 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1376 g Sbst.: 20.5 ccm N (21°, 715 mm).

C₁₄H₁₆N₄O₇. Ber. C 47.72, H 4.55, N 15.91.

Gef. » 47.47, » 4.85, » 16.06.

Die Ausbeute an reinem Hämopyrrol, das absolut farblos war und keinerlei Fluoreszenz zeigte, betrug 20.6% des angewandten Hämins, also über das Doppelte des von Piloty aus Hämatoporphyrin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltenen; dabei ist noch zu bedenken, daß Hämin 8.6% Eisen und 5.4% Chlor enthält, die beim Hämatoporphyrin wegfallen.

Es war nun die Möglichkeit vorhanden, daß die Reduktion unter den angeführten Bedingungen anders verlief als die mit Zinn und Salzsäure und hierdurch die Differenz im Schmelzpunkt zwischen unserem Präparat und dem Pilotys herrührt. Wir reduzierten daher Hämatoporphyrin mit Zinn und Salzsäure entsprechend den Angaben Pilotys²⁾. Das erhaltene Hämopyrrolpikrat schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren ebenfalls bei 120–122°. Der

¹⁾ Hans Fischer und F. Meyer-Betz, H. S. 75, 232.

²⁾ Piloty, A. 366, 237.

Mischschmelzpunkt mit unserem Hämopyrrolpikrat ergab keinerlei Depression.

Da nun der Schmelzpunktsunterschied zwischen unserem Pikrat und dem Knorrs nur noch 10° betrug, haben wir die Knorrsche Synthese nachgearbeitet, um die verschiedenen Pikrate mit einander vergleichen zu können (auch Knorr gibt den Schmelzpunkt des charakteristischen Hämopyrrol-Pikrats zu 108.5° an).

Hierbei stießen wir gleich zu Beginn der Arbeit auf Schwierigkeiten und Differenzen, indem wir unter den von Knorr und Hess angegebenen Bedingungen, an die wir uns zuerst wörtlich hielten, in minimaler Ausbeute einen schön krystallisierten Körper erhielten, der aber nach der Elementaranalyse nicht das Hydrazon des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols war, sondern das Ketazin.

Wir haben die Bedingungen mannigfach variiert, aber das Hydrazon nicht erhalten können.

Dies entspricht durchaus den Erfahrungen von Curtius und Thun¹⁾, die beobachteten, daß die bei Einwirkung von Hydrazin auf Ketone entstehenden Hydrazone außerordentlich leicht in die Ketazine übergehen.

Für die Gewinnung des Ketazins führt folgendes Verfahren am besten zum Ziel:

2 g 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol werden mit 0.8 g Hydrazinhydrat und 1 cem absolutem Alkohol 5 Stunden lang unter Rückfluß im siedenden Wasserbade erhitzt. Als dann verdünnt man mit ungefähr dem gleichen Volumen heißen Alkohols und filtriert. Zu dem Filtrat setzt man Essigsäure bis zur eben noch alkalischen Reaktion auf Lackmuspapier und gibt dann unter gelindem Erwärmen Wasser hinzu bis zur beginnenden Trübung. Bei längerem Stehen scheidet sich dann das Ketazin in nadelförmigen Prismen ab; Schmp. $179-180^{\circ}$. Ausbeute 1.3 g. Der Schmelzpunkt der aus 50-prozentigem Alkohol mehrmals umkrystallisierten Substanz schwankte zwischen 195 und 215° . Die Ursache dieser Schwankungen konnte noch nicht festgestellt werden. Die Stickstoffbestimmungen der Substanzen mit den verschiedenen Schmelzpunkten ergaben immer auf das Ketazin stimmende Werte.

0.1612 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.4185 g CO_2 , 0.1222 g H_2O . — 0.1585 g Subst.: 30.8 cem N (21° , 720 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. C 71.05, H 8.21, N 20.74.

Gef. » 70.83, » 8.48, » 20.99.

Das Ketazin ist in Äther und Ligroin schwer löslich, in Benzol ziemlich schwer, in Alkohol und Chloroform leicht und in Eisessig sehr leicht löslich. Während die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln kaum gefärbt sind, ist die in Eisessig insensiv gelb. Beim

¹⁾ Th. Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 161.

Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser entsteht keine Fällung, auf Zusatz von Ammoniak fallen dagegen ganz schwach gefärbte Flocken des Ketazins aus. Die gelbe Farbe der Lösung in Eisessig beruht wahrscheinlich auf Salzbildung, denn in verdünnter Schwefelsäure (1:3) löst sich das farblose Ketazin ebenfalls mit gelber Farbe.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Ketazins mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich sehr schnell ein rötlichgelbes Pikrat vom Schmp. 208—210° ab. Die Reaktion des Ketazins mit Dimethylamido-benzaldehyd ist stark positiv.

Das Ketazin unterzogen wir nun dem von Knorr und Hess beschriebenen Reduktionsverfahren, erhielten aber bei 150—160°, entsprechend der schweren Reduzierbarkeit der Ketazine¹⁾, nur sehr schlechte Ausbeute eines Pyrrols.

Wir erhitzen daher, abweichend von der von Knorr und Hess gegebenen Vorschrift, auf 200—220° während 7 Stunden und erhielten jetzt in guter Ausbeute ein Öl, das, fraktioniert destilliert, den Angaben von Knorr und Hess entsprechend überging.

Ein Pikrat vom Schmp. 131—132° konnten wir jedoch nicht erhalten; beim Versetzen der konzentrierten ätherischen Lösung unseres Körpers mit ätherischer Pikrinsäure-Lösung und Abkühlen mit Eis entstand zwar ein in konzentrisch gruppierten Nadeln krystallisierender Körper, der jedoch unscharf bei 82—83° schmolz. Beim Umkrystallisieren zersetzte sich der Körper.

Zur näheren Charakterisierung des von uns erhaltenen Öles haben wir ein überaus leicht erhältliches und prachtvoll krystallisierendes Derivat dargestellt, und zwar einen Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure:

1 g Diazobenzolsulfosäure wird in ca. 100 ccm Wasser gelöst und hierzu eine gleiche Menge des Öles, in Alkohol gelöst, zugegeben. Sofort entsteht eine tiefrote Färbung, und nach Versetzen mit wenig verdünnter Salzsäure und heftigem Schütteln krystallisiert der Farbstoff in schönen, konzentrisch angeordneten (mikroskopisch), leuchtend roten Nadeln aus. Nach 1/2-stündigem Stehen wird abgesaugt und chlorfrei gewaschen.

Da der Farbstoff in allen versuchten Lösungsmitteln zu schwer löslich war, wurde er durch Lösen in 1/10-n. Natronlange (Umschlag in gelb) und Fällen mit 1/10-n. Salzsäure gereinigt.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurde der Farbstoff bei 100° über Phosphorpentoxyd zur Konstanz getrocknet, wobei keine nennenswerte Gewichtsabnahme erfolgte. Der Körper ist halogenfrei.

¹⁾ Curtius und Thun, l. c.

0.1507 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1659 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 28.0 ccm N (23°, 721 mm). — 0.1250 g Sbst.: 0.0957 g BaSO₄.

C₁₄H₁₇O₃N₃S. Ber. C 54.68, H 5.58, N 13.68, S 10.44.
Gef. » 54.84, 54.49, » 5.89, 5.85, » 13.67, » 10.52.

Daß wirklich ein Azofarbstoff und nicht eine Diazoamino-Verbindung vorliegt, geht aus einer Reihe von Tatsachen hervor. Die Reaktion mit Dimethylamido-benzaldehyd ist negativ, ebenso sprechen die Farbstärke und Widerstandsfähigkeit gegen verseifende Mittel sowie gegen eine alkalische Lösung von 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure gegen das Vorliegen einer Diazoamino-Verbindung.

Beim Zusammenbringen selbst sehr stabiler Diazoamino-Verbindungen mit einer alkalischen Lösung der genannten Amido-naphthol-sulfosäure findet Spaltung der ersteren unter Kupplung der frei gewordenen Diazo-Verbindung mit der Amido-oxysulfosäure zum Azofarbstoff statt. Im vorliegenden Falle wäre beim Vorhandensein einer Diazoamino-Verbindung der bekannte bläulichrote Farbstoff aus diazotierter Sulfanilsäure und der alkalisch gekuppelten 1.8-Amidonaphthol-4.6-disulfosäure zu erwarten gewesen. Die alkalische (gelbe) Lösung unseres Farbstoffes gibt aber mit der genannten Amidonaphthol-sulfosäure keine Spur dieses Farbstoffes. Reduziert man unseren Farbstoff mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Chlorammonium, so kuppelt die erhaltene farblose Lösung nicht mehr mit Diazobenzol-sulfosäure zu dem beschriebenen Farbstoff, weil die Stelle im Pyrrolkern, an der die Diazosulfanilsäure bei der Farbstoffbildung eingegriffen hatte, nach der Reduktion offenbar durch eine Amino-Gruppe besetzt ist.

Daß diese Spaltung auch wirklich eingetreten ist, haben wir leicht durch Diazotierung und Kupplung mit alkalischer R-Salz-Lösung (2-naphthol-3.6-disulfosaures Natrium) zu einem intensiv rot gefärbten Farbstoff nachweisen können.

Zum Vergleich mit Hämopyrrol ließen wir die Diazobenzol-sulfosäure auch auf Hämopyrrol einwirken, erhielten aber bis jetzt kein krystallisierendes Derivat.

Wir gelangen also zu dem gleichen Resultat wie Knorr und Hess, nämlich daß das durch Reduktion über das Ketazin aus dem 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol erhaltene Produkt nicht identisch ist mit Hämopyrrol. Ob der von uns erhaltene Körper der gleiche ist wie der von Knorr und Hess, müssen wir dahingestellt sein lassen.

447. Leo F. Iljin: Über die Zusammensetzung des Tannins.

(Eingegangen am 6. November 1911.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte ich in diesen Berichten die Resultate meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tannins. In jener Abhandlung¹⁾ wies ich darauf hin, daß ich, im Gegensatz zu der allgemein herrschenden Meinung, bei der Analyse der nach verschiedenen Methoden gereinigten Tannin-Muster im Mittel die Werte für C = 54.13 % und für H = 3.22 % erhalten habe.

Die HHrn. W. Steinkopf und I. Sargarian²⁾ konnten aber bei der Wiederholung meiner Versuche die von mir damals erhaltenen Resultate nicht bestätigen, sie erhielten bei der Analyse verschiedener Handelstannine, welche nach den von mir angewandten Methoden gereinigt worden waren, Durchschnittswerte von C = 52.69 % und H = 3.77 %, welche mit den von anderen Forschern früher erhaltenen Zahlen sehr gut übereinstimmen.

Bei einer solchen Verschiedenheit der Resultate meine ich, auf folgenden Umstand hinweisen zu müssen. Als ich vor einigen Jahren die Untersuchung des Tannins aufnahm, erhielt ich bei seiner Analyse gleichfalls Werte, welche, wie die von den genannten Autoren erhaltenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff, sich fast mit den allgemein angenommenen deckten. Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen aber bemerkte ich bald, daß das Tannin, welches nach den in meiner Arbeit beschriebenen Bedingungen erhalten wird und sich in äußerst leichten, voluminösen und porösen Flocken abscheidet, in diesem Zustande sehr hygroskopisch ist, worauf ich bereits in meiner Abhandlung hingewiesen habe (l. c., S. 1732).

Dieser Eigenschaft zufolge mußte ich bei der Wägung der Substanz und der Übertragung des die Substanz enthaltenden Platinschiffchens in das Verbrennungsrohr eine ganze Reihe Vorsichtsmaßregeln treffen, um eine Feuchtigkeitsaufnahme auszuschließen.

Es erwies sich, daß das bei 100° getrocknete, gereinigte Tannin-Pulver bereits bei schnellem Einschütten in das Platinschiffchen begierig bedeutende Mengen Wasser absorbiert, welches den nicht zu unterschätzenden Analysenfehler verursachte.

So z. B. wurde in einem Versuche sorgfältig bei 100° getrocknetes, von mir gereinigtes Tannin Schering rasch in das Verbrennungsschiffchen geschüttet, letzteres sofort in ein Röhrchen mit eingeschliffenen Glasstöpseln getan und gewogen. Das Gewicht betrug 0.1817 g. Nach erneutem einstündigen Trocknen im Röhrchen betrug

¹⁾ B. 42, 1731 [1909].²⁾ B. 44, 2904 [1911].

das Gewicht nur 0.1775 g, es blieb dann bei weiterem Trocknen konstant. Das Schiffchen mit der Einwage wurde alsdann in das Verbrennungsrohr gebracht und nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 100° durch Hindurchleiten eines trocknen Luftstromes getrocknet. Die Verbrennung lieferte 0.3516 g CO_2 und 0.0520 g H_2O .

Werden diese Werte, wie ersichtlich, auf eine Einwage von 0.1817 g bezogen, so resultieren $\text{C} = 52.77\%$ und $\text{H} = 3.18\%$. Bei der Einwage von 0.1775 g Substanz werden $\text{C} = 54.02\%$ und $\text{H} = 3.25\%$ erhalten.

Es wäre recht wünschenswert, wenn die HHrn. W. Steinkopf und I. Sargarian mitteilen wollten, ob diese von mir beschriebenen Vorsichtsmaßregeln bei den von ihnen ausgeführten Analysen berücksichtigt worden sind. Zu einer genaueren Beurteilung der erhaltenen Resultate wäre außerdem die Kenntnis des Verhaltens der von ihnen gereinigten und untersuchten Tannin-Muster gegen polarisiertes Licht erwünscht.

448. Wilhelm Traube: Über das Verhalten einiger Metallhydrate zu Alkylendiamin-Lösungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Kupferhydroxyd löst sich bekanntlich in wäßrigem Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit, dem sogenannten Schweizerischen Reagens, doch ist diese Löslichkeit des Metallhydroxyds nur eine recht beschränkte.

Auch mit hoch konzentriertem, z. B. 25-proz., Ammoniak gelingt es nicht, mehr als 2—3 % Kupferhydrat in Lösung zu bringen.

Nach Bonsdorf¹⁾ ist die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Ammoniakflüssigkeit überhaupt keine konstante, sondern wird sehr beeinflusst von der Beschaffenheit bzw. der Darstellungsweise des Metallhydrats.

Um die Zusammensetzung der Verbindung von Kupferhydrat und Ammoniak, die in der Schweizerischen Lösung unzweifelhaft enthalten ist, festzustellen, hat man sich physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden bedient und hat auf verschiedenen Wegen²⁾ ermit-

¹⁾ Z. a. Ch. 41, 132 [1904].

²⁾ Dawson und Mac Crae, Soc. 77, 2139 [1900]; Bouzat, C. r. 134, 1216.

teln können, daß es sich dabei wahrscheinlich um ein Cupri-Ammoniak-Hydroxyd der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ handelt, neben welchem in Lösung indessen gleichzeitig — außer freiem Ammoniak — auch noch Kupferverbindungen mit einem anderen Ammoniakgehalt existieren.

Die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in wäßrigen Lösungen primärer, aliphatischer Amine ist, wie ich fand, noch geringer als in Ammoniak, und in den Lösungen sekundärer aliphatischer Amine, z. B. in Dimethylaminlösung, ist Kupferhydrat überhaupt nicht löslich.

100 ccm einer 33-proz. wäßrigen Methylaminlösung lösten 0.86 g Kupferhydrat; von 100 ccm einer 33-proz. Äthylaminlösung wurden 0.59 g des Hydroxydes aufgenommen.

Ein Molekulargewicht Kupferhydroxyd bedarf also, um in Lösung zu gehen, annähernd 50—60 Molekulargewichte Ammoniak (in 25-proz. Ammoniaklösung) und etwa 120 Molekulargewichte Methyl- oder Äthylamin (in 33-proz. Aminlösung).

Nach diesen bei den primären aliphatischen Aminen beobachteten geringen Löslichkeiten ist es um so überraschender, daß die wäßrigen Lösungen der, zwei primäre Amino-Gruppen enthaltenden, aliphatischen 1.2-Diamine ausgezeichnete Lösungsmittel für Kupferhydrat sind, mit welchen ohne Schwierigkeit Lösungen gewonnen werden können, die 14 % und mehr des Metallhydroxyds enthalten.

Die Auflösung des Metallhydroxyds in den Diaminlösungen, die von lebhafter Wärmeentwicklung begleitet ist, erfolgt stets in dem gleichen molekularen Verhältnis, gleichgültig, ob es sich um konzentrierte oder verdünnte Lösungen handelt. Auch die Bereitungsweise des Kupferhydrates spielt keine Rolle.

Auf zwei in Lösung befindliche Molekulargewichte Diamin wird immer ein Molekulargewicht Kupfer aufgenommen.

Hieraus darf ohne weiteres geschlossen werden, daß in den Diaminlösungen, z. B. in einer Äthylendiaminlösung, bei den verschiedensten Konzentrationen eine einzige, innerhalb gewisser Temperatur- und Druckgrenzen beständige Verbindung, ein Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd¹⁾, sich bildet von der Zusammensetzung

$$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{OH})_2.$$

Es gelang nicht, diese Verbindung als solche zu isolieren, indem sich die Lösungen beim Eindampfen unter Verflüchtigung des Dia-

¹⁾ Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß die Verbindung als ein inneres Komplexsalz aufzufassen ist. Darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

mins und Abscheidung von Kupferhydrat zersetzten. Vielleicht wird es indessen möglich sein, aus schwerer flüchtigen Diaminen, z. B. aus Diphenyl-äthylendiamin, entsprechende Verbindungen zu gewinnen, die beständiger sind und möglicherweise krystallisieren.

Die Löslichkeit des Kupferhydrats in wäßrigen Lösungen der Homologen des Äthylendiamins, wie z. B. des Propylendiamins, entspricht völlig den beim Äthylendiamin beobachteten Verhältnissen.

Für die im Folgenden mitgeteilten analytischen Bestimmungen wurde, wo es sich um konzentriertere Diaminlösungen handelte, die Lösung der Base mit überschüssigem Kupferhydrat versetzt, die Mischung einige Zeit geschüttelt und in einem abgewogenen Teile der vom Ungelösten getrennten Flüssigkeit durch eine volumetrische Stickstoff-Bestimmung der Stickstoff- und damit der Diamingehalt der Lösung festgestellt. Durch Abdampfen eines ebenfalls abgewogenen Teiles derselben Flüssigkeit und Glühen des Rückstandes von Kupferoxyd bis zur Gewichtskonstanz ermittelte man sodann den Kupfergehalt der Flüssigkeit.

Aus dem, wie erwähnt, festgestellten Prozentgehalt der Lösung an Diamin konnte andererseits der Prozentgehalt an Kupferhydroxyd berechnet werden, der in der Flüssigkeit vorhanden sein mußte, wenn entsprechend der Formel $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2](\text{OH})_2$ auf zwei Molekulargewichte Diamin ein Molekulargewicht Kupferhydrat in Lösung gegangen war. Die so für das Kupferhydrat berechneten Prozentzahlen stimmen mit den gefundenen gut überein.

Bei verdünnten Lösungen konnte ohne erheblichen Fehler eine Äthylendiamin-Lösung von bestimmtem Gehalt durch Mischen abgewogener Mengen von reinem Äthylendiaminhydrat und Wasser dargestellt werden, die sodann ebenfalls mit Kupferhydroxyd gesättigt wurde. Für die Kupferbestimmung wurde dieser, bezüglich ihres Gehaltes an Base bekannten, Lösung ein abgemessenes Volumen entnommen.

1. 1.1110 g einer mit Kupferhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung gaben 81 ccm N (23° , 767 mm), entsprechend 8.26 % N und 23.02 % Äthylendiaminhydrat. — 1.1840 g derselben Lösung gaben 0.1341 g CuO.

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)(\text{OH})_2$. Ber. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 14.40. Gef. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 14.03.

2. 0.9796 g einer mit Kupferhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung gaben 36.3 ccm N (20° , 746 mm), entsprechend 4.16 % N und 11.61 % Diaminhydrat. — 1.1076 g gaben 0.0674 g CuO.

Ber. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 7.25. Gef. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 7.46.

3. 1.1606 g einer gesättigten Kupfer-Äthylendiamin-Lösung gaben 28.7 ccm N (21° , 753 mm), entsprechend 2.79 % N und 7.78 % Diaminhydrat. — 2.3926 g gaben 0.0982 g CuO.

Ber. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 4.86. Gef. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 5.03.

4. 12 ccm einer 2-proz. Äthylendiamin-Lösung gaben 0.1287 g CuO.
Ber. Cu(OH)₂ 1.25. Gef. Cu(OH)₂ 1.15.
5. 25 ccm einer 0.5-proz. Äthylendiamin-Lösung gaben 0.0647 g CuO.
Ber. Cu(OH)₂ 0.31. Gef. Cu(OH)₂ 0.31.
6. 10 ccm einer 2-proz. Propylendiamin-Lösung gaben 0.1064 g CuO.
Ber. Cu(OH)₂ 1.15. Gef. Cu(OH)₂ 1.30.
7. 15 ccm einer 0.5-proz. Propylendiamin-Lösung gaben 0.0404 g CuO.
Ber. Cu(OH)₂ 0.28. Gef. Cu(OH)₂ 0.28.

Die Farbe der Kupferoxyd-Äthylendiamin-Lösung ist dunkelblau-violett, während die Auflösung des Metalles in Ammoniak bekanntlich rein blau gefärbt ist.

Die Kupferoxyd-Äthylendiamin-Lösung besitzt in hohem Maße die Fähigkeit, Cellulose aufzulösen¹⁾, und übertrifft in dieser Beziehung die Schweizersehe Flüssigkeit.

Schon eine 6-prozentige, d. h. etwa 1.5-fach normale, mit Kupferhydrat gesättigte Äthylendiamin-Lösung löst beträchtliche Mengen Cellulose, während der Prozentgehalt an Ammoniak in der Schweizersehen Lösung ein viel höherer sein muß, sofern sie zur Auflösung von Cellulose dienen soll.

Aus den Lösungen in Kupferoxyd-Äthylendiamin wird die Cellulose durch Säuren, Alkalien, eventuell unter Zusatz von Zucker und ähnlichen Stoffen, in der Wärme oder Kälte in der Form irgend welcher Gebilde wieder gefällt.

Die Kupferhydrat-Äthylendiamin-Lösung scheidet beim längeren Stehen kleine Mengen Kupferoxydul ab. Andererseits ist sie, wie die ähnlichen komplexen Kupferverbindungen²⁾, imstande, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.

Gleich dem Kupferhydroxyd werden auch die Hydrate des Nickels, Kobalts, Zinks, Cadmiums, sowie die Oxyde des Silbers und Quecksilbers von Äthylendiamin-Lösungen aufgelöst.

Näher untersucht wurden bisher die Lösungen des Nickels, Zinks und Silbers, bei welchen sich, wie beim Kupfer ergab, daß die Auflösung in bestimmten molekularen Verhältnissen erfolgt.

In den betreffenden Lösungen liegen offenbar die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_6](\text{OH})_2$ und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3]\text{OH}$ vor, indem zur Lösung eines Molekulargewichtes Metallhydroxyd beim Nickel und Silber je drei, beim Zink sechs Molekulargewichte Diamin erforderlich sind.

¹⁾ Für die Auflösung der Cellulose ist es zweckmäßig, die letztere zuerst mit der Diamin-Lösung zu durchtränken und dann erst das nötige Kupferhydroxyd hinzuzufügen.

²⁾ W. Traube, B. 43, 763 [1910]: 44, 3141 [1911].

Die Silber-Lösungen wurden durch Schütteln von wäßrigen Äthylendiaminhydrat-Lösungen mit überschüssigem, reinem Silberoxyd gewonnen. Für die Nickel- und Zink-Lösungen wurde wegen der umständlichen Darstellung der reinen Hydroxyde meist ein anderes Verfahren eingeschlagen. Es wurden die reinen Metalle mit Äthylendiamin-Lösungen in einer von Kohlensäure freien Sauerstoffatmosphäre geschüttelt, wobei die Metalle mehr oder weniger rasch angegriffen und gelöst wurden. Man erhält beim Nickel je nach der Konzentration der Diaminlösungen klare, heller oder tief dunkelviolett gefärbte Lösungen, während beim Zink farblose, von ungelöstem Zinkhydroxyd getrübbte Flüssigkeit resultierten. Wenn der Metallgehalt der Lösungen sich nicht weiter vermehrte, wurde das Schütteln unterbrochen.

Für die unter Nr. 12 und 13 mitgeteilten Analysen wurden die Nickel-Lösungen nach dem folgenden Verfahren dargestellt. Eine konzentrierte Lösung von reinem Nickelsulfat wurde mit überschüssigem, heißem Barytwasser und einer zur Lösung des sich hierbei ausscheidenden Nickelhydrates ungenügenden Menge Äthylendiamin zusammengebracht und die Mischung einige Stunden geschüttelt. Die von dem aus Bariumsulfat und ungelöstem Nickelhydroxyd bestehenden Niederschlag abfiltrierte violette Flüssigkeit enthielt neben der Nickelbase nur Bariumhydroxyd, das vor der Nickelbestimmung durch Ammoniumcarbonat ausgefällt wurde.

Die für die Analyse Nr. 11 dienende Nickellösung wurde unter Verwendung reinen gefällten Nickelhydroxyds hergestellt.

In den nach den vorstehenden drei Methoden dargestellten Nickelösungen ergab sich das gleiche molekulare Verhältnis zwischen Metall und Base.

Während auch starkes Ammoniak nur etwa 1 % Nickelhydroxyd auflöst, können mit Äthylendiamin ohne Schwierigkeit Lösungen erhalten werden, die mehr als 6 % Nickelhydrat enthalten, ohne daß damit die oberste Grenze der Konzentration erreicht wäre.

8. 5 ccm einer 15.6 % (2 Molekulargewichte) Äthylendiaminhydrat enthaltenden, mit Nickelhydrat gesättigten Lösung ergaben 0.2588 g NiO.

$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3(\text{OH})_2$. Ber. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 6.10. Gef. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 6.30.

9. 2 ccm einer 15.6 % (2 Molekulargewichte) Äthylendiaminhydrat enthaltenden, mit Nickelhydrat gesättigten Lösung ergaben 0.0900 g NiO.

Ber. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 6.06. Gef. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 5.58.

10. 2 ccm einer 7.8-prozentigen, mit Nickelhydrat gesättigten Diamin-Lösung gaben 0.0526 g NiO.

Ber. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 3.07. Gef. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 3.26.

11. 1.1498 g einer mit Nickelhydrat gesättigten Diamin-Lösung gaben 30.4 ccm N (22°, 753 mm), entsprechend 2.95 % N und 8.07 % Äthylendiaminhydrat. 2.7045 g gaben 0.0680 g NiO.

Ber. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 3.13. Gef. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 3.06.

12. 0.8654 g einer mit Nickelhydrat gesättigten Äthylendiamin-Lösung gaben 20 ccm N (24°, 768 mm), entsprechend 2.60 % N und 7.24 % Diaminhydrat. 5.1241 g gaben 0.1133 g NiO.

Ber. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 2.86. Gef. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 2.62.

13. 0.7951 g einer Nickel-Äthylendiamin-Lösung gaben 11.1 ccm N (24°, 761 mm), entsprechend 1.55 % N und 4.32 % Diaminhydrat. 7.0111 g gaben 0.1000 g NiO.

Ber. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 1.71. Gef. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 1.77.

14. 0.6249 g einer gesättigten Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 47.8 ccm N (28°, 761 mm), entsprechend 8.35 % N und 23.20 % Diaminhydrat. 5.3801 g gaben 0.2181 g ZnO.

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_6(\text{OH})_2$. Ber. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 4.91. Gef. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 4.95.

15. 0.5470 g einer gesättigten Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 32.6 ccm N (29°, 763 mm), entsprechend 6.51 % N und 18.13 % Diaminhydrat. 1.5306 g gaben 0.0446 g Zn.

Ber. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 3.84. Gef. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 3.55.

16. 0.8546 g einer Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 42.4 ccm N (20°, 754 mm), entsprechend 5.60 % N und 15.60 % Diaminhydrat. 3.2580 g gaben 0.0858 g ZnO.

Ber. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 2.97. Gef. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 3.20.

17. 0.7548 g einer Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 18.6 ccm N (28°, 765 mm), entsprechend 2.71 % N und 7.54 % Diaminhydrat. 8.8070 g gaben 0.1212 g ZnO.

Ber. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 1.59. Gef. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 1.67.

18. 1.0187 g einer Zinkhydrat-Äthylendiamin-Lösung gaben 15 ccm N (25°, 762 mm), entsprechend 1.63 % N und 4.40 % Diaminhydrat. 5.8625 g gaben 0.0466 g ZnO.

Ber. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 0.97. Gef. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 0.96.

19. 0.7276 g einer gesättigten Silberoxyd-Äthylendiamin-Lösung gaben 19.6 ccm N (28°, 762 mm), entsprechend 2.95 % N und 8.19 % Diaminhydrat. 3.9521 g gaben 0.2204 g AgCl.

$\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3\text{OH}$. Ber. Ag 3.78. Gef. Ag 4.18.

20. 3.7000 g einer 7.8-prozentigen Äthylendiaminhydrat-Lösung gaben 0.1900 g AgCl.

Ber. Ag 3.59. Gef. Ag 3.87.

Die Untersuchungen über die Lösungen der Metallhydrate in Alkylendiaminen werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Hrn. Dr. Seib sage ich für die mir bei den vorstehenden Versuchen geleistete wertvolle Hilfe besten Dank.

449. H. Thoms: Über die Konstitution des Xanthotoxins und seine Beziehungen zum Bergapten.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Das Pharmazeutische Institut der Universität Berlin erhielt vor einigen Jahren aus Togo zwecks pharmako-chemischer Untersuchung eine Droge, welche als Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam., Rutaceen, bezeichnet war.

Nach brieflicher Mitteilung des Hrn. Regierungsrats Dr. med. Kersting findet im Hinterlande von Togo bei den dortigen Negern diese Wurzelrinde als Arzneimittel eine häufige Verwendung. Zubereitungen aus der Droge werden sowohl zum Abtreiben der menschlichen Leibesfrucht als auch »zum Reinigen der weiblichen Geschlechtsorgane nach Geburten« benutzt.

Auf Ansuchen übermittelte uns Hr. Regierungsrat Dr. Kersting auch andere Organteile der Pflanze, so die Blätter und Früchte, die dem Institut durch das Kaiserliche Gouvernement in Togo überwiesen wurden.

Mein Schüler Hans Prieß hat nun unter meiner Leitung zunächst das aus den Früchten der *Fagara xanthoxyloides* durch Destillation mit Wasserdämpfen im Pharmazeutischen Institut dargestellte ätherische Öl untersucht und über die Ergebnisse dieser Arbeit unlängst berichtet¹⁾.

Wir ermittelten in dem ätherischen Öl die Anwesenheit von Dipenten, Methyl-*n*-nonyl-*keton*, Caprinsäure, Essigsäure in veresterter Form, Linalool, einem Sesquiterpen und einem gut krystallisierbaren neuen Stoff. In größerer Menge war dieser noch von den der Dampfdestillation bereits unterworfen gewesenen Fruchtschalen zurückgehalten worden und konnte daraus durch Alkohol-extraktion gewonnen werden. Der Stoff besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4$, krystallisiert in Prismen und schmilzt bei 145–146°. Er ist in absolutem Alkohol löslich; als bestes Umkrystallisationsmittel erweist sich 80-proz. Alkohol. In Wasser, Äther, Petroläther löst sich der Stoff schwer, leichter in Aceton und Eisessig und läßt sich mit Wasserdämpfen, wenn auch schwer, verflüchtigen. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Da sie ein starkes Fischgift darstellt, wie physiologische Versuche bewiesen, nannten wir sie Xanthotoxin.

¹⁾ Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 21, 227 [1911].

Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution führten zunächst zu dem Ergebnis, daß die Verbindung als ein Lacton anzusprechen sei. Xanthotoxin enthält eine Methoxyl-Gruppe und liefert ein gut krystallisierendes Nitro-Derivat. Es bildet sich unter Bestehenbleiben der Methoxyl-Gruppe. Auch ein krystallisierendes Brom-Derivat ließ sich erhalten.

In einer Fußnote zu der ersten Publikation über das Xanthotoxin sagte ich, seinem ganzen Verhalten nach scheine das Xanthotoxin zu der Gruppe der Cumarine zu gehören. Vielleicht liege in ihm gleichzeitig ein Derivat des Cumarins und des Cumarons vor, wie beim Bergapten, dem das Xanthotoxin isomer ist. Zur Aufklärung dieser Beziehungen stellte ich weitere Beiträge in Aussicht, wenn neues Drogenmaterial zur Gewinnung des Xanthotoxins beschafft sei.

Das Pharmazeutische Institut erhielt nun neuerdings aus Sokode in Togo 34 kg Früchte von *Fagara xanthoxyloides*. 30 kg der zerquetschten Früchte ergaben durch Wasserdampfdestillation 110 g = 0.37 % ätherisches Öl, welches die Zusammensetzung des früher untersuchten besaß. Die Aufbereitung der Destillationsrückstände geschah in etwas anderer Weise als früher. Sie wurden mit 80-proz. Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug zu einem dicken Extrakt eingedampft, dieses mit absolutem Alkohol durchgeknetet, der Rückstand mittels Petroleumäthers völlig von fettem Öl befreit, dann nach dem Trocknen mit kaltem Wasser angerieben, wobei sich ein nur noch wenig gefärbter, krystallinischer Bodensatz abschied, und dieser aus 80-proz. Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Es wurden schließlich Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt gegen 128° lag, und welche unter dem Mikroskop als nicht einheitlich sich erwiesen. Nach außerordentlich mühevollen, häufig wiederholtem Umkrystallisieren konnten schließlich zwei Fraktionen herausgearbeitet werden, von denen die eine wohl ausgebildete, lange Prismen vom Schmp. 145–146° darbot, die andere verfilzte Krystallnadeln vom Schmp. 190–191°.

Erstere Form erwies sich identisch mit dem Xanthotoxin, letztere mit Bergapten, wie ein Vergleich mit aus Bergamottöl gewonnenem Bergapten ergab. Ein Gemisch beider Bergaptene zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Aus der mit absolutem Alkohol hergestellten Lösung des Extraktes konnten noch ca. 30 g fast reines Xanthotoxin gewonnen werden.

Analysen der bei 145–146° schmelzenden Krystalle.

0.1431 g Sbst.: 0.3479 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

$C_{12}H_8O_4$ (Xanthotoxin). Ber. C 66.65, H 3.74,
Gef. » 66.31, 66.39, » 3.71, 3.85.

Analyse der bei 190—191° schmelzenden Krystalle.

0.1598 g Sbst.: 0.3892 g CO_2 , 0.0544 g H_2O .

$C_{12}H_8O_4$ (Bergapten). Ber. C 66.65, H 3.74.
Gef. » 66.42, » 3.81.

Auch das chemische Verhalten des bei 190—191° schmelzenden Körpers war völlig identisch mit demjenigen des Bergaptens, über welches von Pomeranz¹⁾ mehrere bemerkenswerte Arbeiten vorliegen. Pomeranz hat die Einwirkung von Brom auf das Bergapten studiert, ferner ein Nitro-bergapten, eine Nitro-bergaptensäure, eine Methyl-bergaptensäure und einen Methyl-bergaptensäure-methylester dargestellt. Der aus den Fagara-Früchten gewonnene, bei 190—191° schmelzende Stoff lieferte die gleichen Bergapten-Derivate. An der Identität der Bergaptene aus Fagara und Bergamottöl ist also nicht zu zweifeln.

Aus dem Xanthotoxin ließen sich den Bergapten-Derivaten isomere Verbindungen gewinnen, die sich durch die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse aber von jenen unterscheiden.

Nitro-xanthotoxin, $C_{12}H_7(NO_2)O_4$.

Über das Nitroxanthotoxin war bereits früher berichtet und seine Analyse mitgeteilt worden. Ich erhielt es neuerdings nach folgendem Verfahren:

Je 1 g Xanthotoxin wird mit 10 g Eisessig angeschlämmt, mit einer Lösung von 3 g 65-proz. Salpetersäure (1.4 p. s.) auf 10 g Eisessig versetzt und das Gemisch auf ca. 90° erhitzt. Es tritt lebhaft gelbe Färbung auf, und die Flüssigkeit erstarrt nach kurzem zu einem Krystallbrei. Er wird auf Eis ausgegossen und das Produkt aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, oder besser aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1104 g Sbst.: 0.2228 g CO_2 , 0.0266 g H_2O . — 0.1946 g Sbst.: 9.8 ccm N (26.5°, 765 mm).

$C_{12}H_7(NO_2)O_4$. Ber. C 55.15, H 2.79, N 5.37.
Gef. » 55.04, » 2.70, » 5.58.

Das sowohl aus Alkohol, wie aus Nitrobenzol umkrystallisierte, lebhaft gelb gefärbte Nitro-xanthotoxin schmilzt bei 233°. Nitro-bergapten, nach gleichem Verfahren wie jenes dargestellt, färbt sich beim Erhitzen auf 230° dunkler und ist, ohne zu schmelzen, bei 260° schwarz. Ein Gemisch von Nitroxanthotoxin und Nitrobergapten beginnt bei 204° unter Braunfärbung und Zersetzung zu schmelzen.

¹⁾ M. 12, 379 [1891] und 14, 28 [1893].

Methyl-xanthotoxinsäure und Methyl-xanthotoxinsäure-methylester.

Analog der von Pomeranz¹⁾ angegebenen Darstellungsvorschrift für Methyl-bergaptensäure und Methyl-bergaptensäure-methylester wurden auch die entsprechenden Xanthotoxin-Derivate durch Behandeln von Xanthotoxin in methylalkoholischer Alkalilösung mit Methyljodid dargestellt.

Methyl-xanthotoxinsäure, $C_{12}H_{11}O_5 \cdot COOH$, wurde in diesen Krystallen vom Schmp. 114—117° erhalten.

0.1474 g Sbst.: 0.3384 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_5$. Ber. C 62.87, H 4.88.

Gef. » 62.61, » 4.80.

Methyl-xanthotoxinsäure-methylester, $C_{12}H_{11}O_5 \cdot COOCH_3$. Dieser wird aus der alkalischen Flüssigkeit mit Äther aufgenommen; der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung läßt sich durch Behandeln mit Petroleumäther, worin unverändert gebliebenes Xanthotoxin kaum löslich ist, von diesem trennen, und beim Eindampfen der Petrolätherlösung bleibt der Methyl-xanthotoxinsäure-methylester als Sirup zurück, welcher nach längerer Aufbewahrung im Vakuum-exsiccator in schöne, große, farblose Krystalltafeln übergeht. Sie werden von dem flüssig gebliebenen Anteil mechanisch getrennt und mit Äther abgewaschen. Schmp. 44°.

0.1334 g Sbst.: 0.3113 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

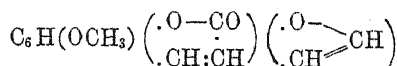
$C_{14}H_{14}O_5$. Ber. C 64.08, H 5.39.

Gef. » 63.64, » 5.61.

Der gefundene Kohlenstoffwert stimmt nicht sonderlich gut, wohl infolge der noch nicht völligen Reinheit des Esters.

Der isomere Methyl-bergaptensäure-methylester schmilzt bei 52°.

Das chemische Verhalten der beiden isomeren Verbindungen Xanthotoxin und Bergapten spricht dafür, daß die Verknüpfung der Atomgruppen im Molekül eine ähnliche ist, und daß, wie im Bergapten, so auch im Xanthotoxin »ein Cumarin-Cumaron-Derivat« vorliegt, welches sich in den Ausdruck



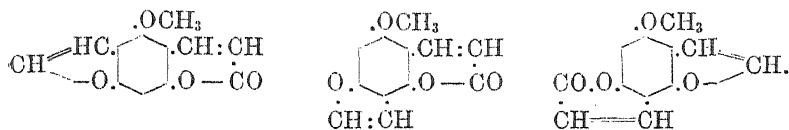
aufösen läßt.

Aus dem Verhalten des Bergaptens bei der Kalischmelze, wobei Pomeranz²⁾ Phloroglucin erhielt, hat er den Schluß gezogen, daß Bergapten ein Derivat des vom Phloroglucin sich ableitenden Di-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

oxycumarins sei und die Diskussion folgender Konstitutionsformeln zulasse:



Ich führte die Kalischmelze mit dem aus den Fagara-Früchten erhaltenen Bergapten etwas abweichend von Pomeranz aus: 2 g Kaliumhydroxyd werden in wenig Wasser gelöst, mit 2 g Bergapten bis zur Auflösung gekocht, dann noch 18 g Kaliumhydroxyd hinzugegeben und bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Nachdem eine Probe der Schmelze in Wasser gelöst und ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Bergaptensäure nicht mehr abscheidet, wird nach dem Erkalten die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abermals mit Äther behandelt. Der Abdampfrückstand dieser letzteren ätherischen Lösung wird aus Wasser bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert und liefert so einen in nahezu farblosen Blättchen krystallisierenden Stoff, der einen süßen Geschmack besitzt, bei 208—209° schmilzt, mit Salzsäure angerieben einen Fichtenspan lebhaft rot färbt, in Alkohol gelöst und, mit Salzsäure und verdünnter Vanillin-Lösung versetzt, rote Färbung gibt, alles Reaktionen, welche für Phloroglucin charakteristisch sind. Die Angaben Pomeranz' werden hiermit also bestätigt.

Vollständig anders verhielt sich nun aber das Xanthotoxin bei der Kalischmelze. Als ich es in analoger Weise wie Bergapten mit Kaliumhydroxyd behandelte, erhielt ich ein Produkt, das mit Wasser eine tief dunkel gefärbte Lösung gab, aus welcher sich nach kurzem Stehen braune Flocken abschieden und charakterisierbare Stoffe anfangs nicht gewonnen werden konnten. Phloroglucin war nicht auffindbar. Nach mehreren fruchtlosen Vorversuchen erzielte ich schließlich brauchbare Resultate, als ich die Kalischmelze bei 205—210° ausführte. Ich verfuhr in der Weise, daß je 2 g Xanthotoxin mit 2 g Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt und dann noch 18 g Kaliumhydroxyd hinzugegeben wurden. Die Schmelze beließ ich so lange bei der Temperatur von 205—210°, als noch Gasblasen sich entwickelten, löste dann in Wasser, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an und ätherte nach der Filtration 5- bis 6-mal aus. Den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung nahm ich mit Wasser auf und dampfte nach der Filtration auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Nach dem Erkalten erstarrte das dunkelbraun gefärbte Extrakt zum Teil; die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Ton isoliert und unter Beihilfe von Kohle umkrystallisiert.

So ließ sich eine in farblosen, seideglänzenden Prismen kristallisierende Säure gewinnen, die beim Erhitzen nicht schmolz, aber unter Kohlendioxydabspaltung sich zersetzte. Die wäßrige Lösung der Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung, wird durch Barytwasser gefällt und durch Ferrichlorid dunkel rotviolett gefärbt. Fügt man zu der Säure in konzentrierter Schwefelsäure eine sehr geringe Menge Salpetersäure, so färbt sich die Mischung schön rotviolett. Diese Reaktion gilt nach Kostanecki¹⁾ als charakteristisch für die hier vermutete

Pyrogallol-carbonsäure, $C_6H_2(OH)_3COOH$ [1.2.3.4].

Diese Säure wurde zuerst von Senhofer und Brunner²⁾ durch Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat auf 130° , von Kostanecki³⁾ beim Kochen von Pyrogallol mit Kaliumbicarbonat erhalten. Sie kristallisiert mit $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser, wie Senhofer und Brunner fanden und Kostanecki bestätigte.

Die Analyse der von mir aus dem Xanthotoxin beim Schmelzen mit Kali erhaltenen Säure lieferte für Pyrogallol-carbonsäure stimmende Werte:

0.0918 g Sbst.: 0.1618 g CO_2 , 0.0316 g H_2O . — 0.1020 g Sbst.: 0.1780 g CO_2 , 0.0380 g H_2O .

$3[C_6H_2(OH)_3COOH] + H_2O$. Ber. C 47.73, H 3.82.
Gef. » 48.05, 47.59, » 3.85, 4.16.

Wird die aus dem Xanthotoxin durch die Kalischmelze erhaltene Säure schnell erhitzt und nach beendigter Kohlendioxyd-Abspaltung der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so wird die so erhaltene Lösung durch Kalkwasser sogleich blauviolett — nach einigem Stehenlassen scheiden sich braune Flocken ab —, durch Ferrosulfatlösung indigoblau gefärbt; Silbernitrat- und Quecksilberoxydulsalz-Lösungen werden reduziert. Diese Reaktionen werden als Pyrogallol charakterisierend angegeben.

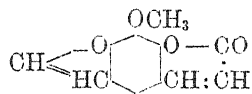
Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die aus dem Xanthotoxin durch die Kalischmelze erhaltene Säure die bereits bekannte Pyrogallol-carbonsäure [1.2.3.4] ist. Aus je 2 g Xanthotoxin konnten je 0.2 g Rohprodukt an dieser gewonnen werden, das ist eine theoretische Ausbeute von ca. 12 %.

Will man nicht annehmen, was ja nicht unmöglich, aber doch wenig wahrscheinlich ist, daß bei der Kalischmelze Atomumlagerungen des Xanthotoxins eintraten, so wird man aus den vorstehen-

¹⁾ B. 18, 3205 [1885]. ²⁾ M. 1, 468 [1881]. ³⁾ loc. cit.

den Versuchen die Schlußfolgerung ziehen müssen, daß in dem Xanthotoxin ein Pyrogallol-Derivat verliegt.

Für das Xanthotoxin kann dann aber nur die eine Konstitutionsformel in Betracht kommen, welche durch den Ausdruck:



gezeichnet ist.

Bei der Ähnlichkeit des chemischen Aufbaues des Xanthotoxins und des Bergaptens lag die Vermutung nahe, daß beide eine ähnliche physiologische Wirkung zeigen würden. Die auf meinen Wunsch von Hrn. Privatdozenten Regierungsrat Dr. Rost in Berlin mit den beiden Substanzen vergleichend vorgenommenen Versuche bestätigen bis zu einem gewissen Grade diese Annahme.

Hr. Dr. Rost, dem ich für seine Bemühungen in dieser Sache meinen besten Dank ausspreche, teilt mir das Folgende mit:

Pharmakologische Wirkung des Xanthotoxins und Bergaptens.

Die pharmakologische Untersuchung stößt insofern auf Schwierigkeiten, als die Stoffe sich nur sehr wenig lösen. Die Untersuchung derselben beschränkte sich daher auf Fische (Stichlinge). Durchweg wurden benutzt: 2 l Leitungswasser, 0.1 g Substanz, 6 Stichlinge.

Ein Vorversuch mit 0.1 g Bergapten (aus Fagara), die in 2 l Wasser verührt wurden, zeigte, daß innerhalb 50 Minuten keinerlei Wirkung eintrat. Es mußte deshalb dazu gegriffen werden, Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden. Obwohl die meisten Versuche nur mit 10 ccm absolutem Alkohol angestellt wurden, wurde doch ein Kontrollversuch mit 2 l Wasser, 25 ccm Alkohol, 6 Stichlingen ausgeführt. Wie bereits bekannt, ist diese Alkohol-Konzentration nur ganz schwach narkotisch. 2 Tiere zeigten leichte Gleichgewichts-Störungen; kein Tier starb, obwohl die Fische auch über Nacht in der Alkohollösung verblieben.

0.1 g Xanthotoxin wurden mit 10 ccm heißem Alkohol in Lösung gebracht und diese in 2 l Wasser geschüttet. Es zeigte sich keine Ausscheidung. Bei den Fischen wurde eine intensive zentrale Betäubung bemerkbar. Die Betäubung beschränkt sich nicht nur auf das Großhirn (Narkose), sondern griff schnell auch auf die tieferen Abschnitte des Zentralnervensystems über (totale Lähmung, Tod). Die Narkose mit Schlaferscheinungen, Erholungsfähigkeit bei der Überführung in frisches Wasser, war ausgeprägt. In allen Versuchen nahm die Wirkung ansteigend zu.

Nicht so bei den beiden Bergaptenen, was wohl damit zusammenhängt, daß die Stoffe sich allmählich im Wasser ausscheiden. Irgendwelche kon-

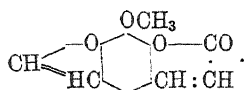
stanten Versuchsbedingungen ließen sich nicht erzielen. Die Angaben haben daher kaum quantitativen Wert.

Auch die Bergaptene zeigen zentralnarkotische Wirkung, beide gleich. Ob gewisse krampfähnliche Bewegungen, Schwimmstöße, durch Reizung etwa des Mittelhirns veranlaßt sind, oder auf allmähliche Erholung infolge Abnahme der Konzentration der Lösung zurückzuführen sind, läßt sich nicht sicher entscheiden. Jedenfalls ist das Bergapten nicht extrem giftig; als Grundwirkung ist die zentralbetäubende (narkotische) zu nennen; hervorstechende sonstige pharmakologische Wirkungen (etwa ausgesprochene pikrotoxinartige Wirkungen) fehlen. Zwei große Frösche (Temp. und Esculenta), denen je 0.1 g Bergapten in Gummilösung in den Bauchlymphsack eingespritzt wurden, zeigten innerhalb einer Stunde keinerlei Wirkung.

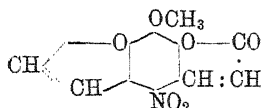
Ergebnisse der Arbeit.

1. In den Fruchtschalen der Rutacee *Fagara xanthoxyloides* Lam. finden sich die beiden isomeren Cumarin-Cumaron-Derivate Xanthotoxin und Bergapten, $C_{12}H_8O_4$. Ersteres leitet sich vom Pyrogallol, letzteres vom Phloroglucin ab.

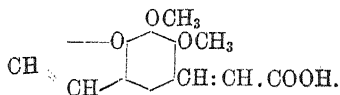
2. Für das Xanthotoxin wird die folgende Konstitutionsformel aufgestellt:



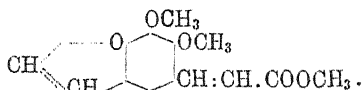
Die von dem Xanthotoxin dargestellten Derivate lassen sich hiernach durch die folgenden Konstitutionsformeln ausdrücken:



Nitro-xanthotoxin



Methyl-xanthotoxinsäure



Methyl-xanthotoxin-methylester.

3. Xanthotoxin und Bergapten sind Fischgifte, von denen das erstere eine stärkere Wirkung äußert, als das letztere.

4. Das gleichzeitige Vorkommen von Xanthotoxin und Bergapten in den Früchten von *Fagara xanthoxyloides* erscheint in pflanzenentwicklungsgeschichtlicher Beziehung bedeutungsvoll, denn diese chemischen Befunde bieten eine Stütze dar für die von Botanikern angenommenen verwandtschaftlichen Zusammenhänge der Rutoideae und Aurantioideae. Ich werde Gelegenheit nehmen, mich demnächst an anderer Stelle eingehender darüber auszusprechen.

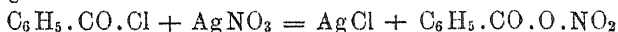
**450. Otto Diels und Harukichi Okada: Über die
Einwirkung einiger Säurechloride auf Kaliumnitrat und die
Bildung von Säureanhydriden.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

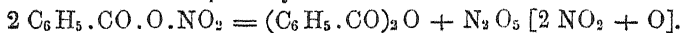
(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die Wirkung von Säurechloriden auf Nitrate ist schon mehrfach studiert worden. So hat Lachowicz¹⁾ das Verhalten von Acetylchlorid gegen Silbernitrat geprüft und F. Francis²⁾ die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Silbernitrat zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

Im letzteren Falle soll die Umsetzung im wesentlichen nach der Gleichung:



unter Bildung von Benzoylnitrat verlaufen, das sich als gemischtes Anhydrid beim Erwärmen in Benzoesäureanhydrid und die Zerfallsprodukte des Stickstoffpentoxyds zersetzt:



Es ist also zweifellos, daß die Entstehung von Säureanhydriden bei der Wechselwirkung zwischen Säurechloriden und Nitraten bereits hier und da beobachtet worden ist. Es scheint uns indessen, als wenn der Reaktionsverlauf bisher nicht richtig gedeutet wurde, und daß erst mit seiner Erkenntnis die Möglichkeit zur Erzielung einer fast quantitativen Ausbeute an Säureanhydriden nach diesem Verfahren gegeben ist.

Bringt man Acetylchlorid bei Zimmertemperatur mit Salpeter zusammen, so setzt alsbald eine Reaktion ein, die allmählich lebhafter wird und unter reichlicher Entwicklung gefärbter Gase verläuft. Auch bei Verwendung anderer Säurechloride, wie Chlor-acetylchlorid, Propionylchlorid oder Benzoylchlorid, bietet sich äußerlich im wesentlichen dasselbe Reaktionsbild.

Die entweichenden Gase bestehen aus großen Mengen von Chlor und Stickoxyden und werden ferner Nitrosylchlorid und vielleicht auch das bisher nicht genau charakterisierte Nitrylchlorid, NO_2Cl , enthalten.

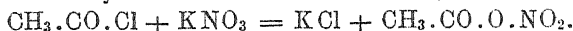
Werden die Quantitäten der reagierenden Stoffe richtig gewählt, so besteht nach beendeter Gasentwicklung das Reaktionsprodukt fast ausschließlich aus einem Gemisch von Chlorkalium und dem betreffenden Säureanhydrid.

Wir sind geneigt, uns nach diesen Beobachtungen den Reaktionsverlauf folgendermaßen vorzustellen: In erster Phase werden sich

¹⁾ B. 17, 1281 [1884].

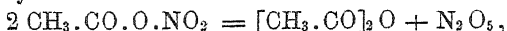
²⁾ B. 39, 3798 [1906].

gleiche Moleküle der beiden Komponenten unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids mit einander umsetzen, z. B.:

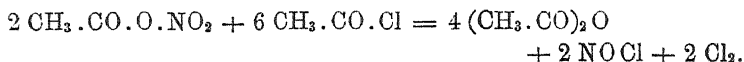


Aus Acetylchlorid wird hierbei das Essig-salpeter-säureanhydrid oder Acetylnitrat entstehen, das von Pictet und Khotinsky¹⁾ aus Stickstoffpentoxyd und Essigsäureanhydrid in reinem Zustande erhalten worden ist.

Während nun nach der bisherigen Vorstellung die Entstehung des bei der Reaktion auftretenden Säureanhydrids durch Zerfall des gemischten Anhydrids erklärt wird:

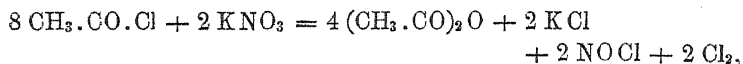


glauben wir aus unseren Beobachtungen folgern zu müssen, daß in der zweiten Phase der Reaktion das Acetylnitrat mit noch unverändertem Acetylchlorid reagiert:



Denn abgesehen davon, daß ein solcher Reaktionsverlauf durchaus mit den Ergebnissen des Experiments übereinstimmt, haben wir uns davon überzeugt, daß ein Gemisch von Acetylchlorid und Acetylnitrat tatsächlich die entsprechende Menge von Essigsäureanhydrid neben reichlichen Mengen von Chlor und Stickoxyden liefert.

Faßt man die beiden Reaktionsgleichungen zusammen, so ergibt sich der Ausdruck:



der den tatsächlich gefundenen Verhältnissen vollkommen Rechnung trägt. Wendet man solche Mengen der Komponenten an, daß sie dieser Gleichung entsprechen, so werden die Ausbeuten an Säureanhydrid fast quantitativ.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Acetylchlorid und Kaliumnitrat.

120 g Acetylchlorid und 20 g geschmolzener und dann sorgfältig pulverisierter Salpeter werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler zunächst bei Zimmertemperatur digeriert. Die Flüssigkeit färbt sich nach wenigen Augenblicken bräunlich, und alsbald beginnt die Entwicklung eines Gases, das aus viel Chlor und Nitrosylchlorid besteht. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt und noch $2\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt.

¹⁾ B. 40, 1163 [1907].

Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung nachgelassen, und auch der Kolbeninhalt ist fast farblos geworden. Man läßt hierauf abkühlen, fügt ca. 50 ccm absoluten Äther hinzu, filtriert, wäscht den aus Chlorkalium bestehenden Rückstand mit Äther aus und unterwirft das Filtrat der Destillation. Die Menge des Essigsäureanhydrids beträgt 34 g, während 40 g von der Theorie gefordert werden. Die Ausbeute beträgt also 85 %. Bei zwei anderen Versuchen, die einmal mit 120 g Acetylchlorid und 30 g Salpeter, das andere Mal mit 120 g Acetylchlorid und 50 g Salpeter angestellt waren, resultierten 50 g (83 %) resp. 63 g (81 %) Essigsäureanhydrid.

Chlor-acetylchlorid und Kaliumnitrat.

Bei diesem Versuche wurden 50 g Chloracetylchlorid und 8 g Kaliumnitrat zunächst wieder $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen und dann noch etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Erscheinungen sind ganz ähnlich, wie bei der Umsetzung mit Acetylchlorid. Es entweichen reichliche Mengen eines Gases, das aus Chlor und Nitrosylchlorid besteht, und nach der angegebenen Zeit erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit. Diese wird mit etwa 50 ccm absolutem Äther versetzt, vom Chlorkalium filtriert und das Filtrat zunächst bis gegen 110° bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hierauf wird es einer Vakuumdestillation bei 14 mm Druck unterworfen, wobei man eine Fraktion besonders auffängt, die bei $115-125^{\circ}$ siedet, in der Vorlage krystallinisch erstarrt und bei $46-47^{\circ}$ schmilzt. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 22 g (81 % der Theorie).

Daß es sich wirklich um Chlor-essigsäureanhydrid handelt, wurde folgendermaßen bewiesen: 1 Mol. der bei $46-47^{\circ}$ schmelzenden Substanz wird mit 2 Mol. Anilin zusammengebracht, wobei unter lebhafter Erwärmung eine neue Verbindung entsteht, die auf Ton abgepreßt und zur Reinigung zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Präparates liegt bei 134.5° , ist also derselbe wie der des Chloracetanilids.

Benzoylchlorid und Kaliumnitrat.

50 g Benzoylchlorid und 8 g Kaliumnitrat werden vorsichtig mit freier Flamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, die sich auch hier durch die massenhafte Entwicklung eines grünbraunen Gases zu erkennen gibt. Wenn sich die Reaktionsmasse dunkler färbt und die Gasentwicklung nachläßt, wird abgekühlt, mit 50 ccm Äther vermischt, vom Chlorkalium filtriert und das Filtrat im Vakuum destilliert. Unter 13 mm Druck und bei $150-170^{\circ}$ destillieren etwa 20 g einer Fraktion, die aus Benzoesäureanhydrid besteht, denn sie vereinigt sich mit Anilin in glatter Reaktion zu Benzanilid, das durch den bei $161-162^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Reaktion zwischen Acetylnitrat und Acetylchlorid.

22 g Acetylchlorid und 30 g Acetylnitrat (dargestellt nach der Vorschrift von Pictet und Khotinsky¹⁾) werden in einem mit Kühler versehenen Kolben zunächst unter Eiskühlung zusammengebracht. Allmählich läßt man die Temperatur steigen, worauf die Reaktion lebhafter wird und sich auch in diesem Falle unter Entwicklung eines braungrün gefärbten Gases abspielt. Das letztere besteht wieder aus Chlor und Stickoxyden, wie sich deutlich nachweisen läßt.

Wenn die Gasentwicklung nachläßt, wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sie wieder lebhafter wird. Am Ende der Reaktion wird die Flüssigkeit völlig farblos und besteht aus nahezu reinem Essigsäureanhydrid, dessen Menge 27 g beträgt. Die Theorie verlangt 28.9 g, so daß die Ausbeute 93 % beträgt.

Die Berechnung läßt sich folgendermaßen durchführen. Nach der im theoretischen Teile aufgestellten Gleichung: $2 \text{CH}_3\text{CO.O.NO}_2 + 6 \text{CH}_3\text{CO.Cl} = 4 (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2 \text{NOCl} + 2 \text{Cl}_2$ entstehen aus 22 g Acetylchlorid 19.06 g Essigsäureanhydrid, hierbei werden 9.8 g Acetylnitrat verbraucht, so daß — da ursprünglich 30 g angewendet worden sind — noch 20.2 g vorhanden sind. Diese liefern beim Erhitzen Stickstoffpentoxyd resp. dessen Zerfallsprodukte, sowie weitere 9.8 g Essigsäureanhydrid, dessen Gesamtausbeute sich demnach zu $19.06 + 9.8 = 28.86 \text{ g}$ berechnet.

451. Johannes Thiele:

Notiz über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 3. November 1911.)

Zu meiner Mitteilung über diesen Gegenstand²⁾ macht Hr. Angelo Angeli mich darauf aufmerksam, daß er schon 1907³⁾ für eine Diazoverbindung des Indols neben der Ringformel der aliphatischen Diazoverbindungen eine Formel vorgeschlagen hat, welche die Gruppe C:N:N enthält. Ebenso hat er im Mai dieses Jahres⁴⁾ in einer Fußnote ausgesprochen, daß dem Diazomethan und der Stickstoffwasserstoffsäure die Formeln N:N:CH_2 und N:N:NH zugesprochen werden könnten. Diese Fußnote ist im Referate im Chem. Zentralbl. (1911, II, 260) nicht wiedergegeben worden.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ B. 44, 2522 [1911].

³⁾ R. A. L. 16, II, 790.

⁴⁾ R. A. L. 20, I, 626.



Hol u mpre Meisenbach, Rillarth & Co, Berlin

H. Landolt

HANS HEINRICH LANDOLT.

Als vom Vorstande der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin die Aufforderung an mich gerichtet wurde, Hans Landolt in den »Berichten« Worte der Erinnerung zu widmen, hatte ich anfangs Bedenken, diese ehrenvolle, aber zugleich auch für mich schwierige Aufgabe zu übernehmen.

Ich hatte Landolt bei einer Naturforscherversammlung kennengelernt, und diese Begegnung bot den Anlaß zu einem Freundschaftsverhältnis, das sich noch inniger gestaltete, als ich, seiner Einladung folgend, im Jahre 1887 einige Wochen in seinem Laboratorium zubrachte, wo er mir in liebenswürdig-kollegialer Weise seinen großen Polarisationsapparat für die Durchführung von Untersuchungen, die mich damals interessierten, zur Verfügung stellte. Von da ab blieben wir in regelmäßiger Korrespondenz; fast jedes Jahr traf ich mit ihm und seiner Familie zusammen, sei es, daß er mich, sei es, daß ich ihn besuchte, oder daß wir während der Ferien irgendwo eine Begegnung verabredeten. Diese Beziehung blieb bis zu seinem Tode eine innig freundschaftliche und bot mir manche Gelegenheit, Einblicke in sein Geistes- und Gemütsleben zu gewinnen.

Immerhin fällt aber meine erste Begegnung mit Landolt in eine Zeit, wo er bereits in vorgerückten Jahren stand; selten sprach er von seiner Jugend, und von seiner umfangreichen Korrespondenz mit seinen Jugendfreunden, die gewiß hohes Interesse geboten hätte, bis auf einige Briefe von Bunsen, Löwig, Lothar Meyer, Beilstein, Brühl, Winkelmann u. a. ist in seinem Nachlasse nicht viel vorgefunden worden, denn er war kein Sammler und hat alles, was ihm als unnützer Ballast erschien, im Laufe der Jahre vernichtet.

Wenn es mir dennoch möglich wurde, eine Orientierung über die Jugendzeit und den Entwicklungsgang Landolts zu gewinnen, so danke ich dies vor allem den Mitteilungen, die mir von seiten seiner

Familie zukamen, nicht minder aber auch der Unterstützung meiner Bemühungen durch Jugendgenossen und frühere Kollegen; namentlich bin ich den HHrn. Geheimrat Quincke (Heidelberg), Classen (Aachen), Börnstein und Marckwald (Berlin), Prof. R. Wegscheider (Wien), P. Jacobson und O. Schönrock (Berlin), sowie Dr. Erich Liebreich (Berlin), Hans Erich Brühl (Heidelberg) und Albert Rueprecht (Wien) für wertvolle Notizen zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Nur auf dieser Grundlage durfte ich den Versuch wagen, das Bild der Entwicklung und des Lebens eines Mannes zu gestalten, der einer der Ersten seiner Zeit, durch seine zielbewußten Forschungen eine neue Arbeitsrichtung begründet, durch seine Lehrtätigkeit der Wissenschaft eine ganze Schar hervorragender Mitarbeiter zugeführt hat, und dessen edler Charakter und Herzensgüte jeden zum Freunde warb, der das Glück hatte, ihm nähertreten zu dürfen.

Hans Heinrich Landolt wurde am 5. Dezember 1831 in Zürich geboren. Er entstammt einer der ältesten und angesehensten Familien der schweizerischen Eidgenossenschaft. Von diesem vornehmen Patriziergeschlecht berichten die Geschichtsbücher von Dürsteler, Meiß u. a. Folgendes:

»Die Landolten des Landes Glarus, wie sie in den urbiis des fürstlichen Gotteshauses (Seckingen) genannt werden, haben sich von dannen zur Zeit Albert I. gleich andern mehr, ins Zürichgau gen Marbach umgezogen und daselbst niedergelassen; hernach sind sie gen Zürich kommen, daselbst Ritter und Räthen worden.«

Aus Notizen, welche ein Neffe Landolts, Gustav Hirzel-Landolt, zusammengestellt hat, geht hervor, daß viele Angehörige der Familie hervorragende Ehrenämter bekleideten, eine große Anzahl als Offiziere in den Schweizerregimenten, in venezianischen, französischen und holländischen Diensten standen und wie aus den mannigfachen, ihnen zuteil gewordenen hohen Auszeichnungen ersichtlich, in hervorragender Weise tätig waren. Wer die reizend geschriebenen Züricher Novellen gelesen hat, wird sich mit Vergnügen der prächtigen Gestalt erinnern, die Gottfried Keller in dem Obrist Landolt, Landvogt von Greifensee, in trefflicher Weise gezeichnet hat.

Er gehört zu der Reihe der Ahnen unseres Landolt, war Staatsmann, Künstler und Militär, diente unter Friedrich dem Großen und war Gründer des zürcherischen Scharfschützenkorps. Von ihm wird erzählt, daß er neben unvergleichlichem Humor und Witz das weichste, menschenfreundlichste Herz besaß, Eigenschaften, die sich in unver-

kennbarer Weise auf unseren Landolt vererbt haben, wenn nicht etwa Gottfried Keller, der mit Hans Landolt befreundet war, seine Studien an diesem gemacht und dessen charakteristische Eigenschaften bei der Schilderung seines Helden mit verwertete.

Die verwandtschaftliche Beziehung der Familien Landolt und Hirzel ist wohl mindestens bis auf die Mutter des Landvogts von Greifensee zurückzuführen, denn wie Gottfried Keller erzählt, war sie eine Tochter des holländischen Generals der Infanterie Salomon Hirzel, Herren zu Wülflingen.

1311 wird der Bürger der Stadt Zürich Abathias Landolt als erster Landolt in Zürich erwähnt. Die noch lebenden Glieder der Familie Landolt führen ihren Ursprung auf Kaspar Landolt zurück, der 1566 das Züricher Bürgerrecht um 6 Gulden Rheinisch erwarb.

Es würde zu weit führen, den Stammbaum noch mehr zu verfolgen; es sei hier nur noch der Urgroßvater unseres Landolt, Josef Heinrich, hervorgehoben, der 1778 Bürgermeister der Stadt Zürich war, dann der Großvater Johann Heinrich, Ratsherr und Erbauer des stattlichen Herrenhauses zum Lindental in Zürich, Oberer Hirschgraben 4, endlich der Vater Landolts, Major und Stadtkassier in Zürich.

Hans Landolt, der seine Eltern früh verloren hat, brachte einen Teil seiner Jugend im großelterlichen Hause zu, besuchte in Zürich während sechs Jahren die Kantonsschule und bezog hierauf nach abgelegtem Abiturientenexamen die dortige Universität, an welcher er sechs Semester zubrachte. Schon sehr früh entwickelte sich bei ihm das Interesse für naturwissenschaftliche Beobachtungen; zunächst, im Alter von etwa 13 Jahren, erstreckte sich seine Tätigkeit allerdings vornehmlich auf die Herstellung von Feuerwerkskörpern. Da gab es oft kleine Explosionen, verbrannte Hände und Kleider, beschädigte Decken und Fußböden und dadurch manchen Verdruß, aber auch viele Freude, wenn auf dem alten großelterlichen Gute unter werktätiger Mithilfe von Brüdern und Vettern glanzvolle Vorführungen stattfanden. Da wurden die überstandenen Unfälle gern verziehen, und die Erwachsenen ließen sich bestimmen, zu den Auslagen beizusteuern. Derartige Scherze genügten aber dem regen Geiste des jungen Landolt nicht auf die Dauer. So wurde denn mit ernsteren chemischen Versuchen begonnen, nicht immer zum Vergnügen der Hausgenossen. Deshalb wurden diese Studien meist geheimnisvoll betrieben: man richtete sich im Keller ein, Brüder und Freunde schafften allmählich die benötigten Gegenstände herbei, alles Taschengeld wurde verwendet und, wenn das nicht reichte, wohl auch Schulden gemacht, die Großmutter und Mutter decken halfen, damit der Vater und Großvater nichts davon erfuhren. Bald hatte Landolt einen Kreis

von Adepten um sich versammelt, die er belehrte, alles in größter Heimlichkeit.

Das ging so eine Weile fort, bis die jungen Leute einmal, sicherer geworden, es wieder wagten, ihre Versuche in dem Wohnzimmer aufzunehmen. Einmal fielen dabei einige Stückchen Phosphor zu Boden, die nicht mehr aufzufinden waren; es wurde reichlich Wasser aufgegossen, um Feuergefahr zu verhüten. Plötzlich kam ein Bote aus der darunter gelegenen Wohnung mit der Frage, was denn los sei, es tropfe auf die Bibliothek des Professors Hasse. Nun war der Schreck groß, es wurde scharfes Gericht gehalten, es gab Hausarrest, aber das war bald verschmerzt, und mit unverminderter Lust, wenn auch mit größerer Vorsicht, wurden die chemischen Experimente, an denen ein Sohn von Professor Löwig eifrig teilnahm, fortgesetzt. Es war ein lustiges Treiben, auch Landolts Schwestern wurden oft zur Hilfe herbeigezogen, aber aus dem Spiel wurde immer mehr Ernst, Landolt hielt regelmäßige, von Experimenten begleitete Vorträge, und der Verkehr im Löwigschen Hause befestigte bei Landolt den Gedanken, sich vollständig dem Studium der Chemie zu widmen. In Löwig, der zu jener Zeit Professor an der Universität Zürich war, fand er einen väterlichen Berater, der ihm bei seinen Bestrebungen zur Seite stand und ihm das ganze Leben hindurch ein treuer Freund geblieben ist. Löwig führte Landolt auch in seinen Beruf ein, und auf Löwigs Veranlassung und unter dessen Leitung wurde die erste Arbeit, welche Untersuchungen über das »Stibmethyl« zum Gegenstande hatte, durchgeführt.

Die Resultate dieser Studien veröffentlichte Landolt, noch nicht zwanzig Jahre alt, in einer Abhandlung, welche am 2. März 1851 in den Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich und in Liebigs Annalen der Chemie 78, 91—96 erschien.

Damit war der erste Schritt auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Forschung getan; bald (1852) schloß sich eine zweite Arbeit über das Stibmethylium an, und es ist bekannt, welche Bedeutung das Studium dieser Verbindungen für die Lehre von der Valenz der Atome erlangt hat. Es wurde dargetan, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium nicht allein das $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, sondern noch ein anderer Körper $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ gebildet werden kann, welcher durch Vereinigung von $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ und CH_3J entsteht. Landolt führte hierfür den Namen Jodstibmethylium ein, und zeigte, daß das Stibmethylium sich ganz wie ein organisches Radikal verhalte und mit O, S, Cl, J, den Säuren etc. Verbindungen gebe, welche vollständig mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumverbindungen verglichen werden können. In der Stilisierung der beiden Abhandlungen, ja

selbst in der Abfassung von zwei Fußnoten (S. 1 und 19 der zweiten Abhandlung) (Sonderabdruck aus den Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1852) erkennt man bereits die scharfe Beobachtungsgabe und die Gewissenhaftigkeit in den Angaben, die Landolt in so hohem Maße eigen war. Noch eine kleine Abhandlung »Über die Bildung von Jodäthyl durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Essigäther« fällt in die Zeit des Züricher Aufenthaltes. Drei Jahre hatte Landolt in Zürich unter Löwig gearbeitet, da bekam dieser im Jahre 1853 einen Ruf nach Breslau als Nachfolger Bunsens. Landolt ging mit, wurde dort Löwigs Assistent und setzte insofern seine Studien fort, als er bei den Professoren Dr. Frankenheim und Dr. Glocker Vorlesungen über Physik und Mineralogie hörte.

Am 30. November 1853 erwarb er in Breslau den Doktorgrad. In der Doktordissertation, welche den Titel führt: »Untersuchungen über die Arsenäthyle« werden das Arsendiäthyl, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Äthylkakodyl), das Arsentriäthyl, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, und deren Verbindungen und das Arsenäthylum, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften besprochen. Unverkennbar ist bei dieser, sowie einer zweiten Arbeit »Über neue Verbindungen des Arsenäthyls« der Einfluß Bunsens, den Landolt noch in Breslau traf und mit dem er von dort aus das Salzbergwerk in Wieliczka in Galizien besuchte, ein Ausflug, dem sich auch Baumert anschloß.

Von der Absicht geleitet, seine Kenntnisse in der Chemie noch zu erweitern und zu vertiefen, verließ Landolt Breslau und wandte sich nach Berlin, wo damals Mitscherlich, Rose, Johannes Müller lehrten, und wo er auch einer der ersten Zuhörer seines späteren Kollegen du Bois Reymond war. Um die Vorlesungen des Physiologen Johannes Müller besser zu verstehen, studierte er Anatomie und nahm auch eifrig an den Sezierungsbildungen teil. Diese intensive Beschäftigung mit medizinischen Studien erweckte in ihm den Gedanken, sich der physiologischen Chemie zu widmen. Bevor er jedoch in dieser Hinsicht einen definitiven Entschluß faßte, beriet er sich mit Bunsen. »Wozu wollen Sie sich mit diesen schmierigen Dingen befassen«, erwiderte Bunsen, »da schaut doch nichts heraus; kommen Sie lieber zu mir nach Heidelberg und arbeiten Sie da sauber und reinlich.« Diesen Rat befolgte auch Landolt, und bald sahen wir ihn in dem Kreise strebsamer junger Forscher, die Bunsen umgaben, und denen letzterer, zu jener Zeit auf der Höhe geistiger und körperlicher Kraft, stets als nimmermüder, lebenswürdiger Helfer zur Seite stand. Bunsen lehrte, wie Quincke in seinen Erinnerungen berichtet, die damals in Deutschland noch wenig geübte Kunst des Experimentierens mit ein-

fachen Hilfsmitteln. Aus aller Herren Länder strömten die jungen Leute herbei, und ein reges Leben herrschte in dem Laboratorium der schönen Neckarstadt. In anschaulicher Weise hat Quincke die Zustände des Heidelberger Laboratoriums vor 55 Jahren geschildert¹⁾.

Der Hörsaal war das Refektorium, das Laboratorium die Kirche und der Kreuzgang des alten Dominikanerklosters in der Heidelberger Hauptstraße. Leuchtgas gab es noch nicht; geheizt wurde mit Spiritus und Kohle. Als Landolt im Jahre 1855 in Heidelberg eintraf, war eben das neue Laboratorium fertig geworden, und in dem kleinen Gaszimmer, einem Raum, in dem nur zwei Personen Platz hatten, arbeitete er mit Georg Quincke, der später selbst zu den Zierden der Heidelberger Universität zählte und auch gegenwärtig daselbst lebt. Geheimrat Quincke verdanke ich einige Mitteilungen aus dieser Heidelberger Zeit, denen ich entnehme, daß Landolt damals die Untersuchung der Verbrennungsgase der im Winter 1854—1855 von Bunsen konstruierten Lampe durchzuführen hatte, während Quincke die Gasanalysen machte, die Bunsen in seinen »Gasometrischen Methoden« veröffentlicht hat.

An dem gemeinsamen Mittagstisch im Bayrischen Hof aßen nebst Landolt und Quincke noch Lothar Meyer (später Professor in Tübingen), Henry E. Roscoe (später Professor in Manchester, dann in London), Leopold von Pebal (der als Professor in Graz der meuchlerischen Hand seines Dieners zum Opfer fiel), Dr. Bahr (später in Upsala), Frapolli (später Professor in Mailand), Pavesi (Professor in Pavia), der Nationalökonom Adolf Wagner (später Professor in Wien, jetzt in Berlin), August Kekulé, der sich als Privatdozent in Heidelberg habilitieren wollte, und Ernst Gaupillat (später Fabrikant des Capsules am Pont de Sèvres bei Paris). Friedrich Beilstein war im Herbst 1855 von Heidelberg nach München gegangen, kam aber 1856 wieder nach Heidelberg zurück und schloß mit Landolt innige Freundschaft, die bis zu seinem Tode dauerte und sich in mehreren mir vorliegenden Briefen in rührendster Weise ausprägt. Auch der Freundschaftsbund mit Leopold von Pebal war ein inniger, und wiederholt traf man diesen in Landolts gastlichem Hause in Berlin, wie denn andererseits Landolt mit den treuen Studiengenossen Lothar Meyer und Friedrich Beilstein, denen sich auch Francesco Filippuzzi zugesellte, Pebal oft in Graz aufsuchte, um mit ihm die steierischen oder tiroler Alpen zu durchstreifen. Gelegentlich trafen sie wohl auch mit Justus von Liebig zusammen, der in den späteren Lebensjahren gerne in dem reizend an der Rienz im Pustertale gelegenen Bruneck Aufenthalt zu nehmen pflegte.

¹⁾ Die Elektrochemie vor 55 Jahren. Z. El. Ch. 17, 207 [1911].

Landolt und Pebal wohnten in Heidelberg neben einander, in der Meierei neben dem alten chemischen Laboratorium in der Hauptstraße. Louis Carius (später Professor in Marburg) war damals erster Assistent von Bunsen, aß auf seinem Zimmer, verkehrte aber sonst viel in dem genannten Kreise. Von den Praktikanten, die gleichzeitig mit Landolt bei Bunsen arbeiteten, seien noch erwähnt: Meidinger (der Erfinder der nach ihm benannten Elemente, der als Professor in Karlsruhe starb), Adolf Lieben (Wien), August Matthiessen (gestorben als Professor in London), Russel Dupré, Leibius (langjähriger Assistent von A. W. Hofmann in London, gestorben als Münzwardein in Sydney), Volhard (Halle), der Brahmine Dr. Lourenço (später Professor in Lissabon), E. de Haen u. a.

Landolt beschäftigte sich neben seinen Gasuntersuchungen auch mit der elektrolytischen Herstellung von Lithium, Calcium und anderen Metallen, deren Salze über einer Bunsenschen Gaslampe geschmolzen wurden. Sonnabend Nachmittag und Sonntag wurden, auch im Winter, gemeinsame Spaziergänge in die Umgebung unternommen, die sich bis Speyer und Mannheim ausdehnten. Am Weihnachtsabend kam der ganze Kreis zusammen. Jeder fand unter dem im Lichterglanz erstrahlenden Weihnachtsbaum ein kleines Geschenk, dem Lothar Meyer launige Verse beifügte. Landolt, von Pebal und Carius, die schon promovierte Doktoren waren und sich — in ihre Studien vertieft — von den jüngeren übermütigen Studierenden mehr als diesen erwünscht war, abseits hielten, mußten manche Neckerei erdulden und erhielten als Weihnachtsgabe u. a. einen irdenen Topf mit Tischlerleim, als Mittel, sich noch enger aneinander zu schließen, und auch diese Gabe war von Lothar Meyers Versen begleitet.

Landolt sprach gerne von der in Heidelberg verlebten Zeit, und die Männer, die sich dort in fröhlicher Jugendlust zusammenfanden, blieben auch bis in die spätesten Lebensjahre in treuer Freundschaft verbunden.

Von Heidelberg wollte Landolt nach Zürich zurückkehren, um sich daselbst zu habilitieren; da schrieb ihm Löwig, es sei in Breslau durchaus ein Privatdozent für Chemie nötig und er rate nun dringend hinzukommen. Das tat denn Landolt auch und habilitierte sich als Privatdozent auf Grund einer Arbeit »Über die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases«, welche im Jahre 1856 als Habilitationsschrift erschien, aber auch in Poggend. Annalen (99, 389—417) abgedruckt ist. Um in die chemischen Vorgänge, welche im Innern der Flamme statthaben, Einblick zu gewinnen, hat er unter Benutzung eines Brenners, der genau beschrieben wird, versucht, die relativen Luftmengen zu bestimmen, durch deren Zutritt zu einer ge-

wissen Menge Leuchtgas sich das in verschiedenen Höhen befindliche Flammengas bildete. Es zeigte sich, daß die einzelnen brennbaren Gase bei dem Aufsteigen in der Flamme nach dem Grade der Verbrennlichkeit verschwanden. Die schweren Kohlenwasserstoffe halten sich bis gegen 40 mm Höhe in der Flamme fast unverändert und verbrennen erst in den obersten Teilen, während Wasserstoff bis 20 mm Höhe rasch abnimmt. Über 20 mm zeigt sich wieder eine Zunahme, die auf die Wirkung der freien Kohle auf Wasserdampf zurückgeführt wird. Photometrische Messungen ergaben, daß der am stärksten leuchtende Teil etwas über der Stelle liegt, wo der dunkle Kegel aufhört.

In humorvoller Weise schilderte Landolt später einmal, anlässlich einer ihm zu Ehren in Berlin veranstalteten Feier, den Beginn seiner akademischen Tätigkeit in Breslau.

Er hatte publice zweistündig physikalische Chemie angekündigt, damals eine recht brotlose Kunst; auf viele Hörer war daher nicht zu rechnen. Von Löwig war ihm dessen großes Auditorium zur Verfügung gestellt worden, und er hatte, um zu locken, eine ganze Anzahl hübscher Versuche vorbereitet. Die Stunde kam, es war Abend 6—7 Uhr. Klopfenden Herzens saß er mit dem sorgfältig vorbereiteten Kollegienheft im Wägezimmer und hatte den Laboratoriumsdiener auf die Lauer geschickt, um zu berichten, wieviel Studenten kämen. 5 Minuten nach 6 Uhr meldete dieser: »Herr Doktor, es ist schon einer da«. Noch 2, dachte Landolt und ich bin gerettet. Aber nach einiger Zeit kommt die Meldung: »Herr Doktor, er ist wieder fort«. Nun erhielt der Diener den Auftrag, erst dann wieder zu kommen, wenn mindestens 3 Studenten da seien; aber es vergingen bange 15 Minuten und noch mehr, und er erschien noch immer nicht. Da fing dem jungen Doktor an der Mut zu sinken, er dachte traurig: »Adieu Privatdozent, jetzt gehe ich in eine Fabrik« und war eben im Begriff sein Kollegienheft zu zerreißen. Plötzlich, es war schon 20 Minuten nach 6, stürzt der Diener atemlos herein: »Herr Doktor, es kommen jetzt so viele, daß ich sie nicht mehr zählen kann.« Jetzt mußte er hinein, es waren wirklich über 60 Zuhörer da, und er hatte dann nachher noch die Freude, daß sie ihm sämtlich bis zum Schlusse treu blieben.

Im folgenden Semester konnte er schon wagen, ein Privatkolleg anzukündigen, und er hatte dafür »Gasanalyse« gewählt. Als er in der ersten Vorlesung die Tür zum Auditorium öffnete, sah er zu seinem Erstaunen auf den ersten Bänken eine ganze Anzahl älterer Herren sitzen. Die Sache kam ihm nicht richtig vor, er wandte sich wieder um und frug im Laboratorium, ob Professor Löwig das Auditorium für diese Stunde vielleicht einem anderen Dozenten überlassen habe.

Es wußte aber niemand etwas davon, und so ging er wieder in den Hörsaal und fing an die Volumenverhältnisse der Gase auseinander zu setzen. Als an die Tafel lauter chemische Formeln geschrieben wurden, machten die Herren immer sonderbarere Gesichter, und man merkte am Schlusse der Vorlesung, daß sie nicht gerade mit großer Befriedigung weggingen. Nachher wird Landolt ein Zeitungsblatt gebracht, eine Nummer der »Schlesischen Zeitung« und da las er zu seiner größten Überraschung: »Von Universitätsvorlesungen dieses Sommersemesters, welche für das große Publikum von Interesse sein dürften, heben wir ganz besonders dasjenige des Doktor Landolt »Über Gasanalyse« hervor. Diese hier noch nicht gehörte Vorlesung wird nicht verfehlen, in weiten Kreisen Nutzen zu stiften.«

Ein Freund von ihm, der mit dem Redakteur der Zeitung bekannt war, hatte sich hinter dem Rücken Landolts diesen Scherz erlaubt. Natürlich blieben die alten Herren bald ganz aus, aber die meisten derselben hatten doch bereits das Honorar auf der Quästur erlegt und das war für den jungen Dozenten schließlich nicht unangenehm. In Breslau traf Landolt wieder mit Lothar Meyer und Beilstein zusammen; aber nur zwei Semester sollte es ihm beschieden sein, seine Tätigkeit daselbst fortzuführen. Es war damals eine sehr günstige Zeit für Privatdozenten der Chemie. In der Mitte des vorigen Jahrhunderts hatte durch den Einfluß Liebig's der große Aufschwung des chemischen Unterrichts begonnen, und das Beispiel, das in Gießen gegeben war, fand überall Nachahmung. Während es früher nur einzelnen Auserlesenen vergönnt war, durch einen Meister, wie z. B. Berzelius, in die Methode der wissenschaftlichen Forschung eingeführt zu werden, entstanden jetzt an allen Universitäten nach dem Muster von Gießen neue, allgemein zugängliche Laboratorien, und das brachte es mit sich, daß große Nachfrage nach chemisch gebildeten Lehrkräften sich einstellte.

In Bonn war zu jener Zeit der hochverdiente Schöpfer der geologischen Chemie Carl Gustav Christoph Bischoff Ordinarius für Chemie und Technologie.

Bischoff war bereits ein sehr bejahrter Herr, der nur noch im Sommer eine Vorlesung über Anorganische Chemie hielt und keine Lust verspürte, sich in die neue Ordnung der Dinge zu fügen und praktische Übungen im Laboratorium abzuhalten. So wurde eine besondere Lehrstelle geschaffen, und auf Löwigs Empfehlung kam Landolt als Extraordinarius für organische Chemie im Winter 1857/58 nach Bonn und wurde auch mit der Abhaltung der chemischen Übungen betraut.

Da begann für ihn der Ernst des Lebens, denn die Laboratoriumsverhältnisse waren so ungünstig wie möglich. Das Laboratorium war

ein kleiner zweifensteriger Raum im Poppelsdorfer Schlosse mit 12 Arbeitsplätzen, auf welche aber nach und nach 30 Praktikanten hineingepreßt werden mußten. Ein besonderes Auditorium für den Chemiker gab es nicht, die Vorlesungen mußten vielmehr in dem Raum für Zoologie und Botanik abgehalten werden.

Der Etat des chemischen Institutes betrug 400 Taler, wovon aber 120 für den Diener, 90 für den Assistenten und 90 für Gas und Heizung in Abzug kamen, so daß für Chemikalien und Apparate kaum 100 Taler übrig blieben. Damit war für 30 Praktikanten natürlich nicht auszukommen, und die Folge waren stets jährliche Überschreitungen. Darüber wurde immer im Januar an das Ministerium berichtet, die Schulden dargelegt und nach langem Hin- und Herschreiben bekam Landolt gewöhnlich die Hälfte davon bewilligt, während er die andere Hälfte aus eigener Tasche zahlen mußte.

Landolts erster Praktikant war Zirkel, der später als Professor der Mineralogie in Leipzig wirkte; gleichzeitig arbeiteten noch Vogelsang (später Professor der Mineralogie in Delft), ein alter Regierungspräsident, der mit seinen vielen Fragen auch recht viel Mühe machte, und drei Jesuiten aus dem Kloster Laach, darunter Pater Wolff, dessen besondere Begabung Landolt wiederholt rühmte; er kam später als Lehrer an eine Jesuitenanstalt.

Mit allen diesen und den anderen Praktikanten entwickelte sich, da Landolt jünger war als die meisten derselben, ein mehr kameradschaftliches Verhältnis, und mit Zirkel blieb er auch in späteren Jahren noch in freundschaftlichen Beziehungen.

Als der alte Professor Bischoff zu kränkeln begann, erhielt Landolt den Auftrag, anorganische Chemie zu lesen und gelangte dadurch plötzlich zu einer Zuhörerschaft von mehr als hundert, von denen der größte Teil Mediziner waren.

Eine solche Zahl vermochte das botanische Auditorium, das nur für 50 berechnet war, nicht zu fassen, und so blieb nichts übrig, als jede Vorlesung zweimal zu halten und zwar einmal vormittags und dann nochmals nachmittags.

Die geschilderten Verhältnisse, die fast 10 Jahre dauerten, hätten die Arbeitslust eines anderen lähmen können, aber Landolt war jung, bedürfnislos, mit Begeisterung der Forschung und dem Lehramte ergeben, und so ertrug er alles mit frischem Mute und tröstete sich mit dem Gedanken, daß es manchen anderen Kollegen auch nicht besser erging.

Mit einem Schlage änderten sich die traurigen Zustände, als August Wilhelm Hofmann, damals in London, nach Bonn berufen wurde. Es war für ihn ein neues, großes Laboratorium bewilligt

worden, und Hofmanns Einfluß gelang es, die Durchführung dieses Baues durchzusetzen, trotzdem er selbst inzwischen einen Ruf nach Berlin angenommen hatte.

An Stelle von Hofmann wurde aus Gent August Kekulé berufen und ihm gemeinsam mit dem inzwischen zum Ordinarius beförderten Hans Landolt die Direktion des neuen Institutes übertragen.

In glücklichster Weise ergänzten sich die beiden so grundverschieden veranlagten Naturen, Kekulé der Romantiker und Landolt der Klassiker, und in vollster Eintracht trafen sie alle Anordnungen für die Einrichtung des neuen Institutes.

Noch ein heller Sonnenstrahl fiel in diese Zeit. Landolt war durch Freunde der in Bonn ansässigen, aus der Schweiz stammenden Familie Schallenberg empfohlen und als Landsmann freundlich aufgenommen worden; er lernte die liebreizende Tochter Milla, die eben aus der Pension zurückgekommen war, kennen, gewann sie lieb, warb um sie und verlobte sich im November 1858.

Am 6. September des darauf folgenden Jahres fand in Zürich die Hochzeit statt, eine Doppelhochzeit, denn an demselben Tage heiratete seine zweite Schwester einen Schulkameraden Landolts.

Mit inniger Liebe, man kann sagen, mit Verehrung hing die junge, durch Schönheit, Liebenswürdigkeit und treffliche Charaktereigenschaften hervorragende junge Frau an dem ernstesten und doch humorvollen, durch Herzengüte ausgezeichneten Manne, und das Band wurde durch die Geburt zweier Kinder, einer Tochter und eines Sohnes, nur noch inniger geknüpft. Landolts führten ein gastliches Haus; nicht nur, daß der Verkehr mit den Kollegen an der Universität Baumert, Bergemann, Schoenfeld, Beer, Usener, Pflüger, denen sich auch der zeitweilige Assistent Bettendorf, sowie Landolts Schüler Horstmann u. a. zugesellten, ein inniger war, auch viele fremde Fachgenossen besuchten ihn, so u. a. Berthelot, Stas usw., und nicht selten wurde die Hausfrau durch Eilboten oder Telegramme im letzten Augenblick benachrichtigt, daß Freunde zu Tische kommen; immer gelang es ihrer Umsicht, alles in kürzester Zeit und trefflichster Weise zum Empfang auch einer größeren Anzahl von Gästen bereit zu haben. So wuchsen in anregendem Kreise, den Eltern in inniger Liebe zugetan, die Kinder heran. Die Tochter Mia heiratete später den berühmten Pharmakologen der Berliner Universität Geheimrat Prof. Dr. Oscar Liebreich, der nach schweren Leiden noch vor Landolt seiner Familie durch den Tod entrissen wurde. Der Sohn Hans ist ein hervorragender Augenarzt und wirkt gegenwärtig als Professor der Ophthalmologie in Straßburg i. E.

So rege der gesellige Verkehr in Bonn auch war, eine so ernste Forschernatur wie Landolt konnte durch denselben nicht aus dem

Geleise gebracht werden, und so sehen wir ihn denn auch fleißig bei der Arbeit. Da ist zunächst eine mit Baumert gemeinsam ausgeführte Untersuchung der »Einwirkung des Kaliumamids auf einige organische Verbindungen«. Es wird gezeigt, daß bei direkter Wirkung von Kaliumamid auf Chlorbenzoyl heftige Wirkung, oft unter Entzündung stattfindet, wobei leicht sekundäre Produkte entstehen. Mäßigt man aber die Reaktion durch Eintragen von mit Äther befeuchtem Kaliumamid in eine ätherische Lösung von Chlorbenzoyl, so entstehen der Hauptsache nach Benzamid und Dibenzamid. Mit Essigsäure entsteht Acetamid und Kaliumacetat, Milchsäure gibt Ammoniak und Kaliumlactat u. s. f.; Reaktionsresultate, die heute Gemeingut geworden sind. Eine Anzahl kleinerer Arbeiten gibt Zeugnis von Landolts Vielseitigkeit. So beschäftigen ihn Versuche über die »Einwirkung des Stickoxydes auf Brom«, wobei sich ergab, daß das Brom analoge Verbindungen bildet, wie sie früher Gay-Lussac für das Chlor nachgewiesen hatte.

Schon in dieser Zeit tritt in einer Notiz über eine bequeme Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff das rege Interesse hervor, welches Landolt später in noch ausgedehnterem Maße der Ausarbeitung von instruktiven Vorlesungsversuchen zugewendet hat. Aber auch Fragen, die ihn früher beschäftigt hatten, wird in Bonn neuerdings Aufmerksamkeit zugewendet, und wir sehen ihn wieder mit Studien über das »Stibmethyl und seine Verbindungen« beschäftigt.

Die Leitung des Laboratoriums der Anfänger brachte es mit sich, daß er auch Fragen aus dem Gebiete der analytischen Chemie nicht aus dem Wege ging, und so hat er u. a. ein »Verfahren zur Titrierung des Eisens mit unterschwelligsaurem Natron« ausgearbeitet. Alles das sind aber, so interessant die einzelnen bearbeiteten Fragen auch sein mögen und so sehr die exakte Durchführung der Untersuchungen fesselt, doch nur Vorläufer der eigentlichen späteren bedeutungsvollen Forschungen. Es ist als ein günstiger Umstand zu bezeichnen, daß Landolt in Bonn zu dem ausgezeichneten Mathematiker und theoretischen Physiker Beer in freundschaftlichen Verkehr trat. Beer, der Verfasser eines originellen und geistreichen Werkes über höhere Optik, wußte Landolt für diesen Wissenszweig zu interessieren; dieser hatte rasch die Bedeutung der Aufklärung des Zusammenhanges zwischen den chemischen Eigenschaften der Stoffe und ihrem Vermögen, das Licht zu brechen und zu zerstreuen, erkannt, eines Zusammenhanges, den schon Newton geahnt hatte. Mit der ihm eigenen Energie verfolgte er diese Frage, und mit den »Studien über die Brechungsexponenten flüssiger homologer Verbindungen«

betrifft Landolt ein Gebiet, das ihn längere Zeit fesselte, die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Kreise in hervorragender Weise auf ihn lenkte und ihn in die erste Reihe jener Forscher stellte, welche die Grundlage für die in der Folge zu so glänzender Entwicklung gelangte physikalisch-chemische Forschung geschaffen haben.

Nahezu hundert Jahre waren nach Newtons ersten Beobachtungen vergangen, ehe sich das Interesse der Naturforscher wieder diesen Fragen zuwandte. In erster Linie sind es französische Physiker, die sich dieses Gegenstandes bemächtigten: Laplace am Ende des 18. Jahrhunderts in seiner berühmten »Mecanique céleste«, Biot und Arago 1806, Dulong 1826, welche die Refraktionsverhältnisse der Luft und anderer gasförmiger Stoffe experimentell erforschten. Dann folgt eine längere Pause, bis etwa um das Jahr 1858 die Engländer Dale und Gladstone die systematische Untersuchung der Refraktion flüssiger und fester Körper in Angriff nahmen. Hier setzen auch Landolts Studien aus dem Jahre 1859 ein, und in der erwähnten ersten Abhandlung werden zunächst die Untersuchungsergebnisse bei einer Reihe sorgfältigst dargestellter homologer Fettsäuren besprochen. Als Lichtquelle benutzte Landolt das in einer engen Geißlerschen Röhre durch den Induktionsfunken zum Glühen erhitzte Wasserstoffgas, für welches die Indices für die drei Linien α , β und γ im Spektrum bestimmt und damit ein Verfahren eingeführt wurde, das sich auch in der Folge bewährt hat. Die mitgeteilten Tabellen zeigen, wie die Brechungsindices und die Refraktions- und Dispersionskoeffizienten sich mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt ändern, und daß die Ameisensäure, was ja später auch bei anderen physikalischen Eigenschaften bestätigt wurde, in Bezug auf diese Änderungen aus der Reihe heraustritt.

Vom Jahre 1862 beginnt jene Reihe von schönen Untersuchungen, die teils unter dem Titels »Einfluß der atomistischen Zusammensetzung kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltiger flüssiger Verbindungen auf die Fortpflanzung des Lichtes«, teils unter anderen Titeln von Landolt und seinen Schülern veröffentlicht wurden. Die Fülle des Materials ist so groß, daß es nicht möglich ist, hier, wo es sich doch wesentlich um eine Lebensskizze handelt, auch nur auszugsweise auf die reichhaltigen Ergebnisse einzugehen, die ja bereits zu festem Bestand der Wissenschaft geworden sind. Nur soviel möge aus den allerersten Abhandlungen hervorgehoben werden, daß Landolt für das Produkt aus dem »Atomgewicht« P und dem spezifischen Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ (nach Gladstone und Dale) die Bezeichnung molekulares Brechungsvermögen oder Refraktionsäquivalent eingeführt hat. Unter Benutzung dieser

Bezeichnung findet er, daß metamere Substanzen im allgemeinen sehr annähernd dasselbe Brechungsvermögen, folglich dasselbe Refraktionsäquivalent haben. Die Gruppierung der Atome kann deshalb bei denselben, wenn überhaupt, nur geringen Einfluß üben.

Gleiche prozentische Zusammensetzung bedingt wenigstens annähernd gleiches spezifisches Brechungsvermögen. Das wurde auch an Mischungen teils homologer, teils verschiedenartiger Verbindungen nachgewiesen.

Bei polymeren Substanzen nehmen Indices und Dichte für die Verbindungen mit der doppelten Formel zu, während das spezifische Brechungsvermögen sich etwas vermindert; die Refraktionsäquivalente stehen daher nicht genau in multiplum Verhältnis. In homologen Reihen nehmen die Brechungsindices im allgemeinen bei den höheren Gliedern zu, die Unterschiede werden aber mit steigendem C-Gehalt kleiner.

Verbindungen, die nur im C-Gehalt differieren, ergeben Dichte und meist auch Indices für je ein hinzutretendes C-Atom vermindert; das Refraktionsäquivalent nimmt bei jeder Gruppe um einen sehr nahe stimmenden Wert zu. H-Zutritt erhöht Dichte, Index, spezifisches Brechungsvermögen und Refraktionsäquivalent. O-Zutritt ergibt Verminderung des spezifischen Brechungsvermögens, aber Erhöhung von Dichte, Index und Äquivalent.

Die mittleren Refraktionsäquivalente der in Verbindungen enthaltenen Elemente wurden berechnet und gezeigt, wie sich aus diesen Zahlen das Refraktionsäquivalent einer C-, H- und O-haltigen Verbindung berechnen läßt.

Im Anschlusse an diese ersten Untersuchungen und gestützt auf die Ergebnisse derselben, hat Landolt dann eine Methode zur Analyse solcher flüssiger Gemenge beschrieben, deren Gemengteile erheblich verschiedenes Brechungsvermögen besitzen und auf chemischem Wege nicht oder nur schwierig getrennt werden können. Es genügt daher bei einer Mischung von zwei Flüssigkeiten den Brechungsexponenten der Mischung für einen Strahl (rote Linie des H oder Natriumlinie), sowie das spezifische Gewicht mit Sorgfalt zu bestimmen, um daraus das Gewichtsverhältnis der beiden Gemengteile zu berechnen. So gelangte Landolt allmählich dazu, das Lichtbrechungsvermögen der chemischen Molekeln und hieraus dasjenige der elementaren Atome zu bestimmen.

Diese knappen Andeutungen mögen genügen, um darzutun, wie er schon zu dieser Zeit bemüht war, den Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution nachzuspüren. Die Beschäftigung mit solchen Fragen, zu welchen auch

bereits Arbeiten über das optische Drehungsvermögen gehörten, mögen die Veranlassung gewesen sein, daß das Kgl. Preußische Ministerium für Handel usw. ihn mit der Erstattung eines Berichts über die im Herbst 1866 zu Köln angestellten Raffinerierungsversuche mit Rüben-Rohrzucker betraute.

Dieser Bericht wurde von L. de Koninck, Professor an der Universität Lüttich, vollinhaltlich ins Französische übersetzt (*Revue universelle des mines etc.*, 1869), und ich kann es mir nicht versagen, aus den einleitenden Worten, welche L. de Koninck der Übersetzung voranschickt, eine Stelle hier anzuführen, welche dartut, welches Ansehen Landolt bereits damals im Auslande genoß:

»En publiant le travail de M. Landolt, je crois rendre service aux personnes, qui sont à la tête des nombreuses manufactures et raffineries de sucre de notre pays, ainsi qu'à celles dont les intérêts y sont engagés. Elles pourront se convaincre à la lecture de ce rapport, fait par un des plus savants chimistes de l'Allemagne, connu par l'exactitude et l'habileté qu'il met dans l'exécution de toutes ses recherches, combien il est souvent difficile d'arriver à des résultats exacts dans l'analyse des sucres ou des matières sucrées . . . etc.«

Aber nicht nur die Aufklärung der Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution fesselte Landolts Aufmerksamkeit, wir sehen ihn auch mit anderen Fragen beschäftigt, so z. B. mit Untersuchungen über die Dampftension homologer Verbindungen, bei denen sinnreich erdachte Apparate zur Anwendung kamen, die mit kleinen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten erlaubten, und in diese Zeit fällt auch eine kleine analytische Arbeit, die den Titel führt: »Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper« und die Bestimmung des Phenols als Tribromphenol zum Gegenstande hat, ein Verfahren, das später ausgedehnte Anwendung fand.

Die Bonner Zeit bezeichneten Landolt und seine Frau oft als ihre schönsten und glücklichsten Jahre. Von dort wurde wiederholt die Schweizer Heimat aufgesucht, aber auch Reisen nach Belgien und Frankreich unternommen.

In Baden im Kanton Aargau hielt sich Landolt mehrmals auf, da er wegen eines Gichtleidens die dortigen Schwefelbäder benutzte. Dort verkehrte er viel mit Gottfried Keller, dem Maler Arnold Böcklin, dem berühmten Internisten Prof. Cloetta u. a. In Paris besuchte er die Fachgenossen, namentlich Berthelot, zu dem er in freundschaftlichen Beziehungen stand, in Brüssel traf er mit Stas zusammen. Letzterer lud ihn zu Tische, und als Landolt dankend ablehnte und dies damit motivierte, daß er mit vier Damen, nämlich

seiner Frau und Tochter und der ihnen befreundeten Frau Minister Achenbach und deren bildschöner Tochter reise, klopfte ihm Stas auf die Schulter und sagte in bedauerndem Tone: Oh! Oh! mon pauvre ami.

Landolt aber, der glückliche Gatte, parierte das mit den Worten: Oh non, mon ami, je suis plutôt à envier; soyez notre hôte ce soir, observez et j'en suis sûr, que vous ne me donnerez pas tort.

Gerne und oft gedachte Landolt der von Bonn aus unternommenen Ausflüge und der in dieser Stadt in fröhlicher Geselligkeit, aber auch in ernstem wissenschaftlichem Ringen verlebten Zeit, und seine Vorliebe für Bonn war so groß, daß er sich in den letzten Lebensjahren mit dem Gedanken trug, dauernd dahin zu übersiedeln.

Im Jahre 1869 wurde Landolt eine Professur für anorganische und organische Chemie an dem neu errichteten rheinisch-westfälischen Polytechnikum in Aachen angetragen, die er auch annahm.

Es eröffnete sich ihm da ein viel größerer Wirkungskreis; er erhielt ein eigenes neues Laboratorium, das er ganz nach eigenen Wünschen zu bauen und einzurichten in der Lage war. Dasselbe umfaßte 60 Arbeitsplätze, die auch bald alle besetzt waren. Schon nach vier Jahren trat der Fall ein, daß einige Studierende wegen Platzmangels nicht mehr aufgenommen werden konnten. Als Landolt dies dem damaligen Direktor des Polytechnikums Hrn. von Raden gelegentlich mitteilte, rief dieser: »Das geht nicht, das darf durchaus nicht sein, da muß ein neues Laboratorium gebaut werden.« Er wandte sich an die Aachen-Münchener Feuerversicherungsgesellschaft, diese erklärte sich sofort bereit, $\frac{1}{2}$ Mill. Mk. für einen Bauplatz zu widmen, wenn die Staatsregierung die Kosten des Baues übernehmen wolle. Die Verhandlungen mit dem Handelsministerium, unter welchem die polytechnische Schule stand, hatten Erfolg; bald hatte dieses auch $\frac{1}{2}$ Million bewilligt, und so wurde fast über Nacht eines der schönsten Laboratorien geschaffen und wie Landolt sich gelegentlich äußerte, ihm in die Hand gedrückt, ohne daß er auch nur eine einzige Zeile darum zu schreiben genötigt gewesen wäre.

Bei der Leitung der analytischen Übungen im Laboratorium wurde Landolt durch A. Classen unterstützt, dem auch die Vorlesungen über analytische Chemie übertragen waren.

Aus Mitteilungen, die Hr. Geheimrat Prof. Classen so liebenswürdig war, mir zur Verfügung zu stellen, geht hervor, daß Landolt in der ersten Zeit seiner Tätigkeit in Aachen unermüdlich im Ersinnen von neuen instruktiven Versuchen war, welche zur Erläuterung der damals in Aufnahme gekommenen neuen Anschauungen dienten. Dadurch gestalteten sich seine Vorlesungen besonders interessant, und

der große Hörsaal vermochte kaum die Menge der Zuhörer zu fassen, die herbeiströmten, um die hervorragende Geschicklichkeit des Meisters im Experimentieren zu bewundern. »Experimentiert Landolt heute?« Das war die Frage, welche die Vorlesungsassistenten unzählige Male beantworten mußten. Das Interesse für diese Vorlesungen war so groß, daß auch manche sich einfanden, die nicht die volle Berechtigung dazu hatten und sich um das Kollegiengeld drückten, oder wie man in Deutschland zu sagen pflegt, »nassauerten«; darum aber, ob er vor einem legitimen oder illegitimen Zuhörerkreis vortrug, hat sich Landolt niemals gekümmert, ihm war jeder willkommen, der Interesse für den Gegenstand mitbrachte. Nur eines konnte ihn ärgern, wenn nämlich die Spiegelflächen seiner gefüllten Quecksilberwanne die Fingerabdrücke allzu wissensdurstiger Hörer trugen. Dieser Anblick verstimmte ihn gleich, wenn er an den Experimentiertisch trat; er versuchte der Sache damit ein Ende zu machen, daß er einmal erklärte: »Ich sehe, die Apparate sind angetastet und in Unordnung gebracht worden, ich kann die Versuche heute nicht ausführen.« Da dies aber auf die Dauer nicht half, ließ er eine Schranke zwischen Experimentiertisch und Zuhörerraum errichten, die jedoch nach Schluß der Vorlesung geöffnet wurde. Dann ergoß sich regelmäßig der Strom der Zuhörer herab, um alle die Apparate, die zu den wunderbaren Experimenten gedient hatten, in der Nähe zu betrachten, und da kam es Landolt nie auf die Zeit an, und in unermüdlich lebenswürdigster Weise gab er spezielle Auskünfte und beantwortete alle an ihn gestellten Fragen.

Man darf, wenn man der vielen Versuche gedenkt, die Landolt unverdrossen immer wieder vorbereitete, nicht vergessen, mit welchen Mühseligkeiten die Vorführung vieler Experimente zu jener Zeit verknüpft war. Die Darstellung fester Kohlensäure war, wie älteren Chemikern noch Erinnerung ist, immer ein Ereignis und verursachte mehr Mühe als heute die Gewinnung flüssiger und fester Luft oder selbst der Edelgase.

Eine Woche vorher schon wurde die Natterersche Kompressionspumpe auseinander genommen, um gereinigt und versucht zu werden; den Tag vor der Vorlesung mußte ein Probeversuch gemacht werden, und dieser erforderte die Hilfeleistung von zwei Assistenten, einem Diener und zwei Arbeitern, die das Schwungrad zu drehen hatten; die ganze Ausbeute aber bestand in 200—300 g flüssigen Kohlendioxyds. Heute läßt man sich einfach eine Bombe kommen und produziert ohne die geringste Mühe das feste Kohlendioxyd in beliebiger Menge.

Mit Vorliebe benutzte Landolt Projektionen, um vor einem größeren Zuhörerkreise nicht nur durchsichtige Glasbilder vergrößert auf einer weißen Wand darzustellen, sondern vor allem, um mit Hilfe der Duboscq'schen Laterne mannigfache chemische Versuche sichtbar zu machen. Da wurde die Entwicklung von gefärbten Dämpfen, Gasabsorptionen, wie die Absorption von H durch Palladium, Verflüssigung von Gasen in Faradayschen Röhren, elektrische Versuche, Krystallisation, Sublimation u. dergl. vorgeführt, höchst instruktive Versuche, die er in den Ber. d. Chem. Ges. beschrieben hat. Für diesen Zweck stand bis dahin nur das Drummondsche Licht zur Verfügung, dessen Verwendung umständlich und wegen der nötigen Sauerstoff-Darstellung immer zeitraubend war.

Da mußte die elektrische Beleuchtung, die in den 70er Jahren sich in ihren Anfängen befand, seine Aufmerksamkeit in hohem Grade erregen. Eine bei der Weltausstellung 1873 in Wien gekaufte Grammesche Dynamomaschine ermöglichte die Verwendung des elektrischen Stromes, aber die zur Verfügung stehenden Lampen entsprachen noch lange nicht den an sie gestellten Anforderungen. Es ist vielleicht wenig bekannt, wie viel Zeit und Geduld Landolt der Lösung dieses Problems geopfert hat, und daß es vornehmlich seinen Bemühungen zu danken ist, wenn die Konstruktion des Projektionsapparates mit elektrischer Beleuchtung derart vervollkommenet wurde, daß deren Anwendung zur Vorführung von Vorlesungsversuchen immer mehr in Aufnahme kam und derartige Apparate heute bereits zu einem unentbehrlichen Demonstrationsmittel in allen Hörsälen geworden sind.

Seine Erfahrung benutzte er dann auch, um sein Ideal, die elektrische Beleuchtung des Auditoriums und zwar in erster Linie die des Experimentiertisches, durchzuführen und so mannigfachen Unannehmlichkeiten, welche die Gasbeleuchtung mit sich brachte, auszuweichen. Landolt hatte das Prinzip, alle Versuche in der Vorlesung eigenhändig auszuführen und ließ sich vom Vorlesungsassistenten nur helfen, wo es nicht anders ging. Er pflegte zu sagen: »Mißlingt mir ein Versuch, so mache ich mir nichts daraus, mißlingt er aber dem Assistenten, so ärgere ich mich darüber«; es kann sich aber kaum jemand erinnern, daß ihm ein Versuch mißglückt wäre.

Wer heute die kunstvollen Produkte der hochentwickelten Glasblasetechnik benutzt, kann sich kaum vorstellen, daß es eine Zeit gab, wo jeder Chemiker sich seine feinen Glasapparate selbst herstellen mußte. Bunsen war ein Meister im Glasblasen, von ihm hatte Landolt diese Kunst gelernt, es zu hervorragender Geschicklichkeit gebracht, und er sah auch darauf, daß die Studenten sich die nötige Übung in dieser Beziehung aneigneten.

Wenn man, so schreibt mir Classen, an das kühne Unternehmen seiner späteren Berliner Jahre denkt, die Konstanz der Materie bei chemischen Reaktionen mit Hilfe der Wage zu untersuchen, also gewissermaßen das unendlich Kleine zu wägen, begreift man seinen damals schon ausgeprägten horror vor den großen Mengen Substanz, die er die Praktikanten bei der qualitativen und quantitativen Analyse nehmen sah. Wie die beständige Mahnung des alten Wöhler war, die Reagenzien nur »tropfenweise« zuzusetzen, so mußte jeder Praktikant von Landolt bei seinem Rundgang durch die Laboratorien die Worte hören: »Was nehmen Sie aber viel Substanz«.

Und er hatte sogar ein Gedächtnis für die hartnäckigen Substanzvergeuder. So traf er nach etwa 25 Jahren gelegentlich eines Kongresses in Hamburg einen seiner ehemaligen Schüler aus dem Anfang der 70er Jahre und redete ihn mit der Frage an, ob er denn seinen alten Professor nicht mehr kenne. Der Angeredete suchte sich mit der Ausflucht zu entschuldigen, er hätte nicht geglaubt, daß der Herr Geheimrat sich noch an ihn erinnere, worauf Landolt mit großer Lebhaftigkeit erwiderte: »Gewiß erinnere ich mich an Sie; Sie sind ja derjenige, der immer im Laboratorium so viel Substanz vergeudet hat.«

Durch die mit einem gewissen Raffinement durchgeführte innere Einrichtung seines Laboratoriums, sowie durch seine Lehrtätigkeit stark in Anspruch genommen, hat Landolt in der ersten Zeit seines Aufenthaltes in Aachen nur kleinere Arbeiten durchführen können.

So hat er eine sehr einfache Art der Bestimmung des Molekulargewichtes aus dem Dampfvolumen vorgeschlagen, welche die Messung der Temperatur des erhitzten Dampfes, sowie die Anbringung von Korrekturen wegen Druckdifferenzen, überhaupt jede weitere Rechnung dadurch überflüssig macht, daß das Volumen des zu untersuchenden Dampfes mit dem Volumen eines bekannten Dampfes, z. B. des Chloroforms, verglichen wird. Die Röhre, welche die gewählte Normalsubstanz enthält, wird ein für allemal aufbewahrt und zur Erzielung gleicher Volumina von der zu untersuchenden Substanz, die aus dem vermuteten Molekulargewicht berechnete Menge abgewogen. Die Methode erfordert, nachdem einmal die Normalröhre hergestellt ist, jedesmal nur eine Wägung und außerdem nur die Konstatierung gleicher Volumina, gestaltet sich also einfacher als ein von Grabowski früher angegebenes Verfahren und hat überdies den Vorteil, als sehr instruktiver Vorlesungsversuch verwendbar zu sein.

Interessant ist auch eine Notiz über »eine einfache Art der Bestimmung des Molekulargewichtes aus dem Dampfvolumen«, ein Verfahren, das ebenfalls gut als Vorlesungsversuch dienen kann.

In sechs mit Quecksilber gefüllte 750 mm lange, gleich weite Glasröhren, welche mit ihrem unteren Ende in Quecksilber eintauchen, bringt man:

1. 18 mg Wasser, 2. 137.5 mg Phosphortrichlorid, 3. 119.5 mg Chloroform, 4. 46 mg Alkohol, 5. 88 mg Essigäther, 6. 44 mg Essigäther.

Sobald diese Röhren durch Wasserdampf erhitzt werden, sinkt erst das Quecksilber je nach den Dampftensionen der Substanzen sehr ungleich rasch, aber bald stellt sich gleicher Stand ein, ausgenommen im sechsten Rohr, wo das Gasvolumen bedeutend geringer bleibt.

Mit dem Jahre 1873 beginnt die Reihe der ausgezeichneten Forschungen, welche das Vermögen organischer Körper, das polarisierte Licht zu drehen, zur Grundlage haben. Wenig Aufmerksamkeit war seit den denkwürdigen Untersuchungen von Biot der Entwicklung der Drehung optisch-aktiver Substanzen gewidmet worden. Da bemächtigte sich Landolt dieser Frage, und mit der ihm eigenen Gründlichkeit hat er in einer Reihe fundamentaler Arbeiten den Grund zu dem Ausbau dieses wichtigen Gebietes gelegt, von Arbeiten, die als Muster exakter Forschung gelten können.

In der ersten, wie bereits erwähnt, im Jahre 1873 veröffentlichten Arbeit bestimmt Landolt zunächst das molekulare Drehungsvermögen einer Anzahl von weinsauren Salzen, für welche er eine neue, die Veränderung des spezifischen Drehungsvermögens mit der Konzentration darstellende empirische Formel berechnet.

Der Quotient aus dem molekularen Drehungsvermögen der einzelnen Salze zeigte eine Annäherung an einfache Multipla, wie sie das Mulder-Krecksche Gesetz verlangt. Die Frage gab Anlaß zu einer Auseinandersetzung mit Oudemans jun., dessen Behauptungen Landolt scharf zurückwies. Durch eine Reihe von Versuchen hat er dann festzustellen versucht, welche Änderungen die ursprüngliche spezifische Drehung aktiver Körper durch steigenden Zusatz verschiedener Lösungsmittel erleidet.

In sehr eingehender Weise wird dann (1877) in einer umfangreichen Abhandlung geprüft, ob und mit welcher Genauigkeit sich die spezifische Drehung eines Körpers aus Lösungen desselben ableiten läßt. In dem allgemeinen Teil, der die Hälfte der Abhandlung bildet, wird in einer sehr vollständigen Darlegung des ganzen Wissensgebietes die Kenntnis von der Drehung der Polarisationsebene historisch und kritisch beleuchtet; es folgt die Beschreibung der Apparate, sowie Erörterung der Theorie der Methode und ihrer Fehler.

Von den vielfachen Schlußfolgerungen, welche sich aus den mitgeteilten Beobachtungen ergeben, sei nur soviel hervorgehoben, daß

der Einfluß steigender Verdünnung auf die spezifische Drehung aktiver Körper ermittelt und festgestellt wurde, daß sich aus dem Drehungsvermögen einer Anzahl von Lösungen dasjenige der reinen aktiven Körper berechnen läßt, wobei die Art des inaktiven Lösungsmittels keine Rolle spielt.

Aus dem Drehungsvermögen der Lösungen kann man, wenn dieselben genügend konzentriert gewählt werden, dasjenige der reinen Substanz erfahren.

Mit dem Namen Landolt bleibt wohl auch das Gesetz verknüpft, nach welchem die Drehung von Salzen aktiver Säuren und Basen in wäßriger Lösung für einen aktiven Bestandteil unabhängig von der Salzart ist.

Diese und manche anderen Arbeiten haben mit dazu beigetragen, die späteren erfolgreichen Studien van 't Hoff's und seiner Nachfolger in Bezug auf die Lagerung der Atome im Raume vorzubereiten, und die Forscher, welche auf dem Gebiete der Stereochemie tätig waren, bleiben ihm für alle Zeit für seine klassischen Untersuchungen verpflichtet, die in vieler Hinsicht richtunggebend gewesen sind.

Das Studium dieses Gebietes war zu jener Zeit nur mit Hilfe sehr zerstreuter Journalabhandlungen möglich, denn die Literatur besaß kein Werk, welches eine Gesamtübersicht der vorliegenden Leistungen umfaßt hätte. Von mehreren Seiten angeregt, die in den einzelnen Abhandlungen niedergelegten Forschungen zu erweitern und namentlich durch Zufügen der Beschreibung aller neueren Polarisationsinstrumente, sowie durch Hervorheben der praktischen Anwendungen derselben auszugestalten, faßte Landolt den Entschluß, jenes Werk zu schaffen, das unter dem Titel: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktischen Anwendungen desselben« erschienen ist und seinen Namen in Wissenschaft und Technik weltbekannt gemacht hat.

Mit scharfem Blick erkannte er, daß da ein reicher und dankbarer Stoff vorliege, und dies festigte ihn in der Überzeugung, daß es notwendig sei, die bis dahin benutzten Methoden, wie er das in seiner bereits erwähnten Arbeit teilweise getan hatte, noch weiter kritisch durchzuarbeiten und die erreichbaren Sicherheitsgrenzen der Zahlenresultate festzustellen. Schon in dieser ersten Auflage hat Landolt's Werk wesentlich dazu beigetragen, den wissenschaftlichen Forschungen, die in der Folge sich mit Vorliebe und großem Erfolg diesem Gebiete zuwendeten, eine festere Grundlage zu geben. Es hat aber nicht minder der praktischen Seite Rechnung getragen, dem Arzte wie dem Zuckertechniker wertvolle Dienste geleistet und dahin

geführt, der optischen Methode der Zuckerbestimmung Eingang in die Laboratorien der Zuckerfabriken und der medizinischen Kliniken zu verschaffen.

Eine Beobachtung, die im Aachener Laboratorium in den 70er Jahren gemacht wurde und die mir Geheimrat Classen brieflich mitteilte, soll hier noch erwähnt werden. »Ein mit mehr als gewöhnlicher Beobachtungsgabe ausgestatteter Praktikant hatte bei der spektralanalytischen Prüfung auf Alkalien Linien gefunden, die ihm Hieroglyphen waren, denn Cäsium- und Rubidiumpräparate konnten, wie leicht begreiflich, damals noch nicht unter die gewöhnlichen Untersuchungsobjekte für die qualitative Analyse gegeben werden.

J. W. Brühl, damals Landolts Assistent, erkannte die Linien sofort und beeilte sich, Landolt von der Beobachtung in Kenntnis zu setzen. Das nächste war, nachzuforschen, in welchen Bestandteilen der für die Analysen hergestellten Gemische die Metalle enthalten waren, und es zeigte sich bald, daß ein Alaun die Linien mit großer Intensität lieferte. Dem Chemikalienhändler wurde sein ganzer Vorrat, etwa 25 kg dieses Alauns, abgekauft; es war ein Präparat, dessen Krystalle eine krümlige Oberfläche besaßen, wie sie gewöhnlicher Alaun nie zeigt.

Nun ging es unter Landolts Leitung an die Reindarstellung von Caesium- und Rubidiumchlorid, zu dem Zweck, das noch nicht isolierte Caesiummetall durch Elektrolyse von geschmolzenem Caesiumchlorid darzustellen. Bunsen hatte bekanntlich seine ganzen Untersuchungen mit nur wenigen Gramm ausgeführt. Leider erwiesen sich die elektrolytischen Hilfsmittel der damaligen Zeit als unzulänglich; aber Bunsen sollte durch Überreichung einer größeren Probe des Alauns eine Freude bereitet werden. Brühl ließ es sich nicht nehmen, persönlich den Schatz zu überbringen, und gedachte sich an Bunsens Freude zu weiden, erlebte aber bei dieser Gelegenheit ein tragikomisches Mißgeschick. Mit seinem Kistchen unter dem Arme, stellte er sich dem Vater des Caesiums und Rubidiums vor. Bunsen, der damals schon etwas schwerhörig war, verstand nicht sogleich, worum es sich handelte, und nachdem er Brühl eine Zeitlang von Alaunen hatte sprechen hören, wurde er unwillig und fertigte Brühl, den er für einen Geschäftsreisenden in Chemikalien halten mochte, mit dem Bemerken ab, »er hätte genug Alaun und brauchte keinen weiteren«. Man kann sich leicht denken, wie erheiternd dieses Quiproquo auf Landolt wirken mußte.«

Aus dieser Caesium-Rubidium-Geschichte ist zu entnehmen, daß, so sehr Landolt auch zu dieser Zeit durch seine polarimetrischen Forschungen in Anspruch genommen war, er doch anderen Problemen

nicht aus dem Wege ging, wenn sich zu solchen gerade Gelegenheit bot, und so hat er u. a. auch eine Methode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase ausgearbeitet.

Wir sehen ihn somit, abgesehen von seiner ausgedehnten Lehr-tätigkeit in Aachen, nach mannigfachen Richtungen eine fruchtbare, in wissenschaftlicher Beziehung bedeutungsvolle Tätigkeit entfalten. Immerhin standen die physikalisch-chemischen Forschungen im Vordergrund, Landolt war der eigentliche physikalische Chemiker der damaligen Zeit. Angesichts des Eifers, mit dem der größte Teil der Chemiker sich auf Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie warf, fiel es auf, daß er sich der glänzenden Reihe dieser Forscher nicht anschloß, sondern seine eigenen Wege ging. Darüber befragt, äußerte er: »Ich empfinde nicht das Bedürfnis, die Zahl der organischen Chemiker um einen zu vermehren.«

Energisch und zähe, wenn es sich um die Lösung eines wissenschaftlichen Problems handelte, hat er seine großen Verdienste doch nie in den Vordergrund gestellt. In dieser Beziehung glich er seinem Lehrer Bunsen, und wie dieser hat er in der Vorlesung nie merken lassen, was von den vorgebrachten Tatsachen etwa seinen eigenen Forschungen zu danken war.

So hat er, wenn er z. B. den bereits erwähnten Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes leicht verdampfbarer Flüssigkeiten vorführte, dies mit den Worten getan: »Man kann das Molekulargewicht auch noch auf andere Weise bestimmen.«

Daß er diese einfache Methode selbst ersonnen hatte, erfuhr sogar der Assistent, der ihm den Apparat aufbauen half, erst auf direkte Anfrage.

Mit dem Jahre 1880 schließt die Tätigkeit Landolts in Aachen, denn in diesem Jahre wurde er durch Vermittlung des Direktoriums des Vereins der deutschen Zuckerindustrie vom preußischen Ministerium für Landwirtschaft an die neu gegründete landwirtschaftliche Hochschule nach Berlin berufen. Da hieß es wieder ein neues Leben zu beginnen, und die Tätigkeit war gleich anfangs eine intensive, denn es wurde ihm auch die Oberleitung des in dem neuen Hochschulgebäude untergebrachten Vereinslaboratoriums der Zuckerindustriellen übertragen. Im März 1880 kam Landolt nach Berlin; wenn auch das Laboratorium schon fertig gebaut war, mußte er doch die Leitung der ganzen inneren Ausrüstung übernehmen, und mit solchem Eifer widmete er sich dieser Aufgabe, daß er auf die gewohnte Ferienreise verzichtete und, während seine Familie in der Schweiz weilte, fast den ganzen Sommer über in Berlin blieb und es so dahin brachte, daß der Unterrichtsbetrieb im Oktober in vollem Umfange aufgenommen werden konnte.

Das Kollegium bestand anfangs aus zwölf Personen, die zunächst unter einem kommissarischen Direktor standen, im Frühjahr 1881 jedoch, bei Erhebung der Anstalt zur Hochschule, einen Rektor zu wählen hatten. Die Wahl fiel auf Landolt, der, wie mir sein damaliger Kollege Geheimrat Prof. Börnstein berichtet, in zweijähriger Amtszeit eine zum Glück der Hochschule vorbildlich gewordene Leitung ausübte. Nie sprach er ein überflüssiges Wort, alle unnötige Schreiberei vermied er, aber alles Erforderliche tat er zweckmäßig, ruhig und wohlwollend, oft genug durch seinen nie versiegenden, doch nie verletzenden Humor über Situationen gelangend, die sonst bedenklich hätten werden können. An der neuen Hochschule herrschten infolgedessen die angenehmsten Verhältnisse um so mehr, als die beiden Kuratoren Thiel und Althoff der Anstalt ihre lebhafteste Fürsorge zuwandten. Geld für die innere Einrichtung war genug vorhanden, da sowohl das landwirtschaftliche Ministerium, als auch der Verein für Zuckerindustrie beisteuerten, und Landolt gibt in einem Brief an seinen Freund Quincke seiner Befriedigung Ausdruck, daß er in der Anschaffung von Apparaten nicht beeengt war, und rühmt u. a. die Einrichtung seines Hörsaales, dessen Verdunkelung vom Experimentiertisch aus hydraulisch bewerkstelligt werden konnte.

In die erste Zeit des Berliner Aufenthaltes fallen die Vorarbeiten für die von Landolt gemeinsam mit R. Börnstein herausgegebenen »Physikalisch-chemischen Tabellen«. Landolt hatte zunächst eine kleine Anzahl von Tabellen, welche für Studierende zum Gebrauch bei physikalisch-chemischen Arbeiten dienten, in Druck gegeben. Da sich dieselben bewährten, so lag der Gedanke nahe, diese Sammlung zu erweitern und zu einem möglichst vollständigen Werke auszugestalten. Dabei wurde der Grundsatz festgehalten, neben den für Reduktionsrechnungen erforderlichen Tabellen eine Zusammenstellung physikalischer Konstanten zu liefern, und zwar mit Quellenangabe für jede mitgeteilte Zahl. Dieser Gesichtspunkt, der bei den vorher von anderen Autoren herausgegebenen physikalischen und chemischen Tafeln wenig oder gar nicht berücksichtigt worden war, wurde nunmehr streng eingehalten, und diesem Umstande und der sorgfältigen und gewissenhaften Durcharbeitung von seiten der beiden Herausgeber ist es wohl zuzuschreiben, daß das Werk bei den Fachgenossen aller Länder freundlich aufgenommen wurde. Als eine zweckmäßige Beigabe erwies sich auch die Zusammenstellung der Jahres- und Bandzahlen der wichtigsten Zeitschriften, durch welche das Aufsuchen von Literaturstellen bei unvollständigen Zitaten erheblich erleichtert wird.

Auch an einem anderen literarischen Unternehmen war Landolt beteiligt, nämlich an der Gründung der »Zeitschrift für Instru-

umentenkunde«. Am 29. Juni 1880 schrieb er darüber an Quincke: »Es ist hier der Plan entstanden, ein Journal zu gründen, welches eine Vermittlung zwischen Gelehrten und Mechanikern herstellen soll. Der Vater der ganzen Sache ist der Reg.-Rat Dr. Loewenherz vom k. Normal-Meßamt. Es soll nun zunächst ein Kuratorium gebildet werden, und Loewenherz hat eine vorläufige Liste von Professoren und Mechanikern aufgestellt, die hierzu passen würden. Ein solches Journal scheint mir sehr nützlich . . .«

Quincke wurde eingeladen, diesem Redaktions-Kuratorium beizutreten, und es ist bekannt, daß dasselbe seine Aufgabe in glänzender Weise gelöst hat, und daß namentlich Landolt, welcher den Vorsitz in diesem Kuratorium führte, durch das Ansehen seiner Person, wie durch das Interesse, welches er dem Unternehmen bis in die letzte Zeit widmete, wesentlich dazu beigetragen hat, der Zeitschrift in der ersten Zeit die Wege zu ebnen und sie zu jener Bedeutung zu entwickeln, welche ihr heute zukommt.

Mit Recht hat deshalb Dr. Schönrock in der Zeitschrift für Instrumentenkunde (April 1910) in warmen Worten des Umstandes gedacht, daß die außerordentlichen Fortschritte auf dem Gebiete der Instrumententechnik in Deutschland in nicht geringem Maße auf Anregungen zurückzuführen sind, die von Landolt ausgingen. Es wird dabei auch erwähnt, daß Landolt neben E. Abbe, Helmholtz, Kundt, L. Loewenherz, G. Neumayer u. a. zu der Zahl ausgezeichneten Gelehrten gehörte, welche 1876 von den preußischen Staatsbehörden aus Interesse für die Förderung der Instrumententechnik zum Studium der internationalen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate nach London entsandt wurden; ebenso beteiligte er sich an dem »Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung« im Jahre 1879. Große Verdienste hat er sich auch im Verein mit W. Siemens, W. Foerster, L. Loewenherz und anderen Gelehrten und bedeutenden Mechanikern um die Begründung eines Instituts zur Prüfung der Erzeugnisse der Präzisionsindustrie, sowie zur Ausführung umfangreicher physikalischer Arbeiten, nämlich um die Errichtung der geradezu mustergültigen »Physikalisch-technischen Reichsanstalt« erworben, deren Kuratorium er bis an sein Lebensende als eifriges Mitglied angehörte.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch darauf hinweisen, daß er auch die Popularisierung der Wissenschaft gefördert und bei der Gründung der »Urania« in Berlin eifrig mitgewirkt hat. Diese Institution hat den Anlaß zur Schaffung ähnlicher Einrichtungen in anderen Städten, wie z. B. in Wien, geboten und ist bei der Grün-

dung des Deutschen Museums in München und des Technischen Museums für Industrie und Gewerbe in Wien vorbildlich gewesen.

Diese vielfältige Inanspruchnahme hinderte den arbeitsfreudigen Landolt nicht, sein Lieblingsthema energisch zu verfolgen, und gleich zu Beginn seiner Berliner Tätigkeit werden Arbeiten über das Drehungsvermögen von ihm und seinen Schülern in ausgedehntem Maße in Angriff genommen. Anknüpfend an die Ergebnisse der von Biot angestellten Versuche, denen zufolge Säuren eine Verminderung der Rechtsdrehung der Weinsäure bewirken, gelang es ihm, durch Zusatz von Aceton und Äther bei Weinsäure und anderen aktiven Substanzen eine völlige Umkehrung der Rotationsrichtung herbeizuführen.

Eine ganze Reihe von anderen, in dasselbe Gebiet gehörenden Fragen wurde zu der gleichen Zeit unter Landolts Leitung von seinen Schülern bearbeitet (siehe die Abhandlungen von J. Schmitz, Armand Becker, G. H. Schneider, J. Lewkowitsch u. a., die in dem am Schlusse dieses Nachrufes beigefügten Verzeichnis angeführt sind).

Der wahren Forschernatur Landolts entspricht es, daß er selbst die kleinste experimentelle Tatsache höher einschätzte als kühne und verlockende Spekulationen. Während er durch mühsame Beobachtungen trachtet, neue Tatsachen zu sammeln, das vorhandene Material kritisch zu sichten, um für spätere Forschungen festen Grund zu schaffen und sich ängstlich hütet, vorzeitig zu weit gehende Schlussfolgerungen zu ziehen, hat Th. Thomsen in mehreren Abhandlungen geglaubt, auf rechnerischem Wege Gesetze über Multipla in dem optischen Drehungsvermögen ableiten zu können. Gegen diesen Versuch nimmt Landolt in einer seinem milden Charakter sonst fremden Schärfe Stellung, indem er nachweist, daß derartige Rechnungen keine Berechtigung haben.

Auch Studien über die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen wendet Landolt von neuem sein Interesse zu. In einer 1882 erschienenen Abhandlung vergleicht er die Anwendbarkeit der von H. A. Lorentz und L. Lorenz auf theoretischem Wege abgeleiteten Relation zwischen dem Brechungsindex und der Dichte der Körper $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{Konst.}$ einerseits und der bekannten empirischen Formel $\frac{n-1}{d} = \text{Konst.}$ andererseits. Der ideelle gesetzmäßige Ausdruck für die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der Körperdichte sollte für beliebige Wellenlängen und Temperaturen gelten. Landolt berechnete deshalb aus Beobachtungen der Brechungsindices und Dichten verschiedener

Körper für verschiedene Temperaturen und für die Strahlen der Natrium- und Lithium-Flamme resp. für den Strahl von unendlicher Wellenlänge, dessen Brechungsindex die Konstante A der Cauchy'schen Formel $n = \frac{A + B}{\lambda^2}$ ist, die Quotienten der n^2 - wie der n -Formel und fand, daß diese Quotienten für die erstere Formel wachsen, bei letzterer abnehmen, wenn die Temperatur steigt. Er verglich die Molekularrefraktion von Mischungen zweier Flüssigkeiten und fand, daß die Resultate, welche die zwei Formeln liefern, nicht wesentlich verschieden sind. Da auch die optisch-chemische Analyse die Anwendung der einfacheren n -Formel rechtfertigt, leitete Landolt nach dieser die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und molekularer Brechung ab, welche früher von Brühl, Gladstone u. a. berechnet worden waren, und prüfte, ob dieselben Relationen der durch das Subtraktionsverfahren berechneten Atomrefraktionen und der durch Addition erhaltenen Molekularrefraktionen zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen bei Anwendung der Lorentz-Lorenz'schen Formel resultieren. Die Beantwortung dieser Frage fiel durchaus in bejahenden Sinne aus.

Im Zusammenhange mit diesen Studien steht eine ganze Reihe von Abhandlungen J. W. Brühls, welche auf Untersuchungen basieren, die dieser zum Teil noch im Aachener Laboratorium auf Anregung Landolt's durchgeführt hatte. Aus diesem wissenschaftlichen Zusammenarbeiten entwickelte sich ein inniges Verhältnis, das in der Folge gleich blieb, nachdem Brühl nach Lemberg übersiedelte und nach mannigfachem Domizilwechsel sich endlich dauernd in Heidelberg niedergelassen hatte. Es war ein Verhältnis wie zwischen Vater und Sohn. Mir liegt eine Anzahl von Briefen Brühls vor, aus denen dessen rührende Anhänglichkeit an Landolt deutlich hervorgeht. Jeden Arbeitsplan legt er ihm ausführlich vor und bespricht alle Details, nimmt aber auch innigen Anteil an allen Vorkommnissen in der Familie.

Nicht minder treu blieb ihm Horstmann, und es ist charakteristisch, daß auch alle anderen Schüler und Assistenten in Dankbarkeit und Liebe an ihm hingen.

Im Jahre 1882 wurde Landolt als Mitglied in die Kgl. Preussische Akademie der Wissenschaften aufgenommen. Durch das dadurch erworbene Recht, auch an der Universität Vorlesungen zu halten, wurde sein Wirkungskreis erweitert, und er hatte Gelegenheit, in seinem Lieblingsfach, der physikalischen Chemie, als Lehrer aufzutreten.

In seiner kurzen, aber inhaltsreichen Antrittsrede weist er darauf hin, daß die Anfänge des Studiums der Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution auf das Jahr

1819 zurückzuführen seien, in welchem Mitscherlich nachgewiesen hat, daß die Krystallform gewisser Verbindungen in Relation zu der atomistischen Zusammensetzung stehe, aus welcher Erfahrung sich dann die Lehre vom Isomorphismus entwickelte. Er gedenkt der mit unermüdlicher Ausdauer durch mehr als 25 Jahre fortgeführten Arbeiten H. Kopps, durch welche die physikalische Chemie erst zu einem selbständigen Zweige der Wissenschaft erhoben wurde und betont in bezeichnender Weise, daß wenn auch bezüglich der Schlüsse aus den Beobachtungen mit den Fortschritten der Wissenschaft Änderungen eintreten können, der Wert von Kopps Versuchszahlen doch für alle Zeiten bestehen bleibe, weil sie den Stempel der Genauigkeit tragen. Nach einer Skizzierung der Beteiligung von Rammelsberg, Groth, Lothar Meyer, Dale und Gladstone, J. Thomsen, Berthelot, Naumann, Horstmann u. a. an der Erforschung einschlägiger Fragen, schließt Landolt, nachdem er die Ziele physikalisch-chemischer Forschung angedeutet hat, mit den Worten: »Die Zeit wird kommen und sie dürfte nicht fern sein, wo das Licht der modernen Physik auch hinüber zu strahlen beginnt in die Chemie, und dann läßt sich hoffen, daß diese zu Errungenschaften gelangt, um deren Besitz die späteren Generationen zu beneiden sein werden. Für jetzt kann man nur Steine zu dem künftigen Baue tragen und die heranwachsenden Forscher auf die Werkzeuge aufmerksam machen, mit deren Hilfe sie ihn einst hoch und fest zu errichten vermögen.«

Diesen Standpunkt hat Landolt während seiner Forschertätigkeit eingehalten; es war ihm aber auch vergönnt, als trefflicher Baumeister an der Förderung des Baues kräftig mitzuwirken. Zahlreich und mannigfach sind denn auch die Arbeiten, die wieder in ununterbrochener Folge aus Landolts Laboratorium hervorgehen. Es seien hier die »Versuche über die Existenzdauer der Thioschwefelsäure in wäßrigen Lösungen«, die »Untersuchungen über den Einfluß elektrischer Ströme auf Zuckerlösungen«, dann die große, vier Abhandlungen umfassende Arbeit über »die Zeitdauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure« angeführt.

Diese Reaktion, deren zeitlicher Verlauf bis $\frac{1}{100}$ Sekunde mittels einer, mit einem Chronographen in Verbindung stehenden Sekundenpendeluhr gemessen wurde, gehört zu denjenigen, die sich am schärfsten experimentell fassen lassen. Gelegentlich hat Landolt diese Messungen in der Vorlesung vorgeführt, und die nach genau bestimmter Zeit plötzlich auftretende Blaufärbung gestaltet diese Methode zu einem der instruktivsten und deshalb allgemein in Anwendung gezogenen Vorlesungsversuche. Dem Ersinnen von zweckmäßigen Vorlesungs-

experimenten blieb seine Aufmerksamkeit nach wie vor zugewendet, die Umkehrung der Verbrennung, der Einfluß der Konzentration, der Temperatur usw. auf den Zeitverlauf der Reaktion und viele andere Versuche hat er unter Verwendung der Projektionslampe gerne einem größeren Publikum vorgeführt. Wenig bekannt dürfte sein, daß das Verfahren in der Vorlesung aus der in den Handel gebrachten flüssigen Kohlensäure, durch Ausfließenlassen in einen Tuchbeutel rasch feste, schneeweiße Kohlensäure zu gewinnen, von Landolt herrührt.

»Ich suche die Vorlesung« — so schrieb er mir einmal — »mit möglichst vielen Experimenten auszustatten und muß viele neue ausfindig machen sowie durchprobieren, was sehr erhebliche Zeit kostet. Bis jetzt ist es mir gelungen, in jeder Vorlesung Versuche von Interesse und Nutzen vorzunehmen. Wenn die allgemeine Chemie ausschließlich theoretisch gelesen wird, so kommt man leicht in Gefahr, langweilig zu werden.«

Schon in Aachen hatte Landolt für genauere polaristrobometrische Messungen ein Instrument von $\frac{1}{2}$ m Länge herstellen lassen; nun steigert er die Genauigkeit der Beobachtung durch eine Einrichtung, welche es ermöglicht, rasch hinter einander abwechselnd zwei Polarisationsrohre in die Sehaxe des Instrumentes zu bringen und so jeder Bestimmung eine Nullpunktsbestimmung vorangehen zu lassen. Frühzeitig erkannte Landolt, welche erhebliche Verbesserung die von Lippich herrührende Einrichtung des Polarisators bietet, und versäumte nicht, dieselbe bei seinen Apparaten anzubringen; diesem Umstande ist es zu danken, daß sie auch in weiteren Kreisen bekannt wurde. Auch die Lichtquelle wurde verbessert, zunächst durch Konstruktion einer Natriumlampe, später durch Anbringung von Strahlenfiltern, welche es gestatteten, zu den Beobachtungen Licht verschiedener Wellenlänge zu verwenden, bis endlich durch Einschaltung eines Spektralapparates eine spektrale Reinigung des Lichtes erzielt, die Verwendung jeder beliebig starken Lichtquelle ermöglicht und so die Schärfe der Beobachtung zu großer Vollkommenheit gebracht wurde. In einer Abhandlung über »Polaristrobometrische Analyse« stellt Landolt die Rechnungsmethoden zusammen, deren man sich bedient, um die spezifische Rotation eines zirkularpolarisierenden Körpers zu bestimmen,

1. bei Lösungen, welche bloß aus diesem und der inaktiven Flüssigkeit bestehen,
2. bei Lösungen einer aktiven Substanz in zwei inaktiven Flüssigkeiten,
3. bei Lösungen zweier aktiver Substanzen in einer aktiven Flüssigkeit.

Das Verfahren wird in allen Fällen durch charakteristische Beispiele erläutert und darauf aufmerksam gemacht, daß die Eigenschaft vieler aktiver Körper, mit bestimmten inaktiven Substanzen zusammengebracht, erhebliche Änderungen des Rotationsvermögens zu erleiden, zur Ermittlung des Gehaltes einer Lösung benutzt und mannigfach für die polaristrobometrische Analyse verwertet werden kann.

Eine zweite Abhandlung über Polaristrobometrische Analyse hat zum Zweck, den betreffenden Methoden eine möglichst sichere Rechnungsunterlage zu geben. Von Lösungen eines aktiven Körpers in wäßriger oder alkalischer Lösung werden behandelt: diejenigen des Rohrzuckers, Milchezuckers, der Maltose, Raffinose, Dextrose, Lävulose, Galaktose und des Invertzuckers.

Es werden die Gesetze festgestellt für das optische Verhalten von Lösungen des Narkotins, Cinchonidins, Chinins, Cinchonins, Rohrzuckers in Gemischen inaktiver Lösungsmittel; es werden die Methoden zur polaristrobometrischen Ermittlung des Gehaltes einer Lösung an gewissen inaktiven Substanzen (Borsäure, Molybdän- und Wolframsäure, Formamid, Acetamid, Harnstoff usw.) besprochen, Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, das Rotationsvermögen von in derselben Lösung befindlichen aktiven Stoffen in bedeutendem Maße zu verändern. Daran schließt sich eine Reihe von Arbeiten, die von Schülern Landolts unter seiner Leitung durchgeführt, teils in dasselbe Gebiet einschlagen, teils andere Fragen behandeln.

In diese arbeitsreiche Zeit fällt die im Mai 1887 an Landolt ergangene Aufforderung, die Lehrkanzel für physikalische Chemie in Leipzig zu übernehmen. Schon Anfang der achtziger Jahre hatte er einen Ruf an die Universität Würzburg erhalten, und Wislicenus gab sich alle Mühe, ihn zu dessen Annahme zu bewegen; er lehnte jedoch ab, da er sich nicht entschließen konnte, von Berlin fortzugehen. Auch die nunmehr an ihn ergangene Einladung, als Nachfolger Gustav Wiedemanns nach Leipzig zu kommen, lockte ihn zunächst nicht, da das Laboratorium daselbst seinen Wünschen durchaus nicht entsprach. Er machte selbst auf andere Gelehrte aufmerksam, welche er für die in Frage kommende Professur für geeignet hielt. Wohl wurden daraufhin mehrfache Verhandlungen eingeleitet, sie führten jedoch zu keinem befriedigenden Resultat, und die Mehrheit des Leipziger Kollegiums hielt daran fest, alles aufzubieten, um Landolt zu gewinnen, und bestürmte ihn im Sommer neuerdings, sich in zustimmendem Sinne zu entscheiden.

Es ist begreiflich, daß ihn diese wiederholte Aufforderung in große Unruhe versetzte. Die einzige Professur für physikalische Chemie, die in Deutschland existiert, wird ihm und zwar unter sehr

günstigen Bedingungen angeboten; er hätte nun sein Ziel, nach welchem er 30 Jahre lang gestrebt hatte, erreichen können. In allen seinen früheren Stellungen hat er seine Lieblingswissenschaft eigentlich nur als Sonntagsvergnügen treiben können; denn während seine Haupttätigkeit sich da immer auf die Abhaltung von Vorlesungen über anorganische Chemie und die Leitung des vorwiegend analytischen Laboratoriums erstrecken mußte, hätte er in Leipzig im Winter anorganische, im Sommer physikalische Chemie zu lesen gehabt; dazu war ein physikalisch-chemisches Praktikum in Aussicht genommen und für das alles bei dieser zweiten Berufung ein allen Anforderungen entsprechendes neues Laboratorium zugesagt.

Ein Freund in Leipzig, der seine Schwächen kannte, wandte, wie er mir gegenüber einmal äußerte, sogar die stärksten Lockmittel an, er versprach ihm den vorzüglichsten Polarisationsapparat und die besten Zigarren. Aber er war nun seit 34 Jahren in Preußen, hatte sich da eingelebt, hatte speziell in Berlin viele Freunde und anregenden Verkehr in der chemischen Gesellschaft gewonnen, in seinen wissenschaftlichen Bestrebungen fand er die weitgehendste Förderung, und so lehnte er nach reiflicher Überlegung den ehrenvollen Ruf nach Leipzig endgültig ab.

Mit großem Jubel wurde dieser Entschluß von seinen Kollegen und von der Studentenschaft begrüßt, und man glaubte dieser Freude durch Veranstaltung einer besonderen Feier Ausdruck geben zu sollen. Wie Landolt über derartige Ovationen dachte, geht aus einem an J. W. Brühl gerichteten Briefe hervor, welcher u. a. folgende charakteristische Stelle enthält: »Seit vielen Wochen habe ich nichts mehr getan, d. h. man hat mich vor Quälereien nichts tun lassen. Zwei meiner hiesigen Freunde kamen nämlich Ende November auf die unglückliche Idee, für mich ein Festessen wegen des ausgeschlagenen Rufes nach Leipzig zu veranstalten, und da ich glaubte, dasselbe fände nur in dem kleinen Kreise der landwirtschaftlichen Hochschule statt, so sagte ich dummer Weise zu. Nachher stellte sich heraus, daß zu dieser Feier, die am 17. Dezember stattfand, auch die ganze Akademie der Wissenschaften und der ganze Vorstand der Chemischen Gesellschaft eingeladen worden war.

Ich ging herum wie ein brüllender Löwe, denn nun mußte ich eine große Rede vorbereiten, was mir das Entsetzlichste auf Erden ist. Ich dachte schon daran, mich auf jenen Tag gelinde zu vergiften, um mich krank melden zu können. Stets habe ich in meinem Leben über alle diejenigen gespottet, welche sich feiern lassen, und nun fiel ich selbst so dumm in die Grube. Es ging aber doch alles glücklich vorbei, das Essen war wenigstens gut, ob die Reden auch,

will ich nicht beurteilen. Soviel weiß ich aber doch, daß ich mich zu einer Feier niemals mehr hergebe, es ist ein unbeschreiblich unangenehmes Gefühl. Diejenigen Menschen, denen das Freude macht, müssen ein schrecklich dickes Fell haben«...

Kaum zur Ruhe gekommen, werden mit unverminderter Arbeitslust die verschiedenartigsten wissenschaftlichen Fragen ihrer Lösung zugeführt, zunächst Untersuchungen über die Nitrifikation der Ammoniumsalze im Erdboden. Diese Arbeit war durch den Umstand veranlaßt, daß Landolts Laboratorium eigentlich den Namen agrikulturchemisches Laboratorium führte, und da gehörte es unter anderem zu den Amtspflichten, von Zeit zu Zeit einschlägige Fragen dem Studium zu unterziehen. In der erwähnten Arbeit wird nun durch Versuche erwiesen, daß bei Ausschluß aller Organismen durch Sterilisieren mittels Hitze, weder der Boden als Ganzes, noch einzelne Bestandteile desselben, die Fähigkeit der Nitrifikation des Ammoniaks und seiner Salze besitzen. Dies führte zu der Annahme einer notwendigen Mitwirkung von Organismen bei diesem Prozeß. Dann folgten Versuche »Über die Dampftension der Fettsäuren«, auf Grund welcher sich Landolt bei Besprechung einer Arbeit von G. C. Schmidt gegen die statische Methode der Dampfspannungsmessungen ausspricht und den dynamischen Methoden entschieden den Vorzug einräumte.

Die Widersprüche, welche sich bei Schmelzpunktsbestimmungen oft ergeben und die Bedeutung, welche solche Bestimmungen allmählich für die Feststellung des Molekulargewichtes gewonnen hatten, regten Landolts kritischen Sinn an und führten ihn dazu, unter sorgfältiger Reindarstellung von größeren Substanzmengen eine vergleichende Prüfung der verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden der Schmelzpunktsbestimmung durchzuführen. Als allgemeines Resultat wurde gefunden, daß die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens größerer Mengen Substanz (mindestens 20 g) als die einzige bezeichnet werden kann, welche zu sicheren Resultaten führt.

Inzwischen war die Verlagsfirma Vieweg & Sohn in Braunschweig an Landolt mit einem Projekt herantreten, das ihm der Erwägung wert schien. Von dem durch Buff, Kopp und Zamminger bearbeiteten ausführlichen Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto war von Michaelis der spezielle Teil neu herausgegeben worden, doch fehlte noch der allgemeine Teil. Die Bearbeitung der physikalischen Lehren hatte bereits Winkelmann übernommen, nun wurde Landolt eingeladen, die Anwendung physikalischer Methoden auf chemische Forschung zu bearbeiten.

Eine bloße Neuauflage des Koppischen Werkes paßte Landolt nicht recht, es sollte etwas ganz Neues werden, und so reifte in ihm

der Plan, alles zusammenzufassen, was bis dahin über die Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung bekannt war. Ein einheitlicher Gedanke sollte dem ganzen Werke zugrunde gelegt werden, der Gedanke, das vorhandene experimentelle Material zu sichten und die Wissenschaft von dem Wust kühner Spekulationen zu befreien, die um so üppiger gedeihen konnten, je unvollständiger und mangelhafter das Beobachtungsmaterial war. Da galt es vor allem durch vorurteilsfreie Kritik das Brauchbare hervortreten zu lassen, den Boden für eine vorsichtige Forschung auf diesem Gebiete vorzubereiten und die Wege anzudeuten, welche die Forschung auf diesem Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie einzuschlagen hatte.

Das war so recht ein Landoltscher Gedanke, eine Aufgabe, die seinem Wesen und seiner Forschungsart angemessen war, und mit der Energie, die ihn bei allen organisatorischen Arbeiten auszeichnete, schritt er an die Ausführung.

Für ein so großes Unternehmen war natürlich eine Anzahl von Mitarbeitern unentbehrlich; wiederholt besprach er mit mir den Plan, knüpfte Verhandlungen an und unternahm schließlich eine größere Reise, um die Angelegenheit zu fördern, wobei auch die Nebenabsicht verfolgt wurde, einige neue Laboratorien kennen zu lernen.

Im November 1888 schrieb er mir darüber u. a.: »In Leipzig habe ich einen ganzen Tag bei Ostwald zugebracht. Sein Laboratorium war freilich noch ganz in Unordnung und voller Handwerker, aber ich brachte doch mit ihm einen recht genuß- und lehrreichen Tag zu. Ebenso besuchte ich Stohmann, um seine Apparate zur Bestimmung der Verbrennungswärme zu sehen, die ganz vorzüglich eingerichtet sind.

In Heidelberg fand ich Horstmann an unserem Buche sitzend und Brühl. Papa Bunsen fand ich ganz wohl, obwohl er sich für krank ausgibt und diesen Winter sein Laboratorium ganz schließen will, ebenso auch keine Vorlesung hält. Auch Kopp war recht frisch und ganz der Alte. In München suchte ich zuerst Krüss auf, der sehr gerne das Kapitel über die Absorptionsspektren übernimmt; ferner interessierte es mich, seine Apparate kennen zu lernen, mit welchen die vielen seltenen Elemente entdeckt werden. Ich sah doch, daß an der Sache etwas ist.

Adolf Baeyer, bei dem ich einen Abend zubrachte, fand ich sehr munter; es ist bei ihm jetzt das Diamid N_2H_4 dargestellt worden als Gas, von Wasser absorbierbar und äußerst stark reduzierend.«

Kaum nach Berlin zurückgekehrt, ist er bereits wieder in voller Arbeit, und wenige Tage nach seiner Rückkehr berichtet er: »Anfang dieser Woche hat auch bei mir das Laboratorium wieder begonnen. Es sind jetzt sechs physikalisch-chemische Arbeitende da u. zw.:

1. Dr. Schütt, am Spektrometer sitzend und Brechungsexponenten von Lösungen bestimmend,
2. Dr. H. Traube, der Versuche über Krystallisationsbedingungen macht,
3. Dr. I. Traube, Gefrierpunktsversuche ausführend,
4. N. Blumenthal, mit Versuchen über die Einwirkung von Salzen auf die Drehung der Dextrose und Lävulose beschäftigt,
5. W. v. Ohlendorff, Löslichkeitsversuche von Jod in Lösungen von Jodmetallen,
6. N. Fahrensteiner, Quantitative Bestimmung von Nicotin mit dem Polarisationsapparat.

Die Leute sind alle gut und werden hoffentlich ganz nette Arbeiten produzieren« ...

Die Vorarbeiten für die Fertigstellung des früher erwähnten Werkes, der dritten gänzlich umgearbeiteten Auflage von Graham-Ottos ausführlichem Lehrbuch der Chemie, zogen sich länger hinaus, als anfangs vorausgesehen werden konnte. Arzruni, welcher die Bearbeitung des ersten Kapitels übernommen hatte, konnte sein Elaborat lange nicht abliefern, da er schwer erkrankte und dann im Süden Erholung suchen mußte, und dadurch wurden auch alle anderen Mitarbeiter aufgehalten. Inzwischen waren in den meisten der zur Besprechung gewählten Gebiete wichtige Arbeiten erschienen, welche Berücksichtigung finden mußten, und als endlich Arzruni mit seinem Manuskript herausrückte, ergab sich die Notwendigkeit, einzelne der bereits fertigen anderen Kapitel einer weitgehenden Umarbeitung zu unterziehen. Das gereichte dann allerdings dem Buche nur zum Vorteil, und so konnte es leicht verschmerzt werden, daß die dritte Abteilung erst im Jahre 1898 zur Ausgabe gelangte.

Das vollständige Werk umfaßte dann die von Winkelmann bearbeiteten »Physikalischen Lehren«, die von Horstmann verfaßte »Theoretische Chemie mit Einschluß der Thermochemie« und dann eine Reihe von Monographien über die verschiedenen Kapitel der Lehre von der Stöchiometrie fester und flüssiger Stoffe u. zw.:

Arzruni: Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, die erste ausführliche, kritische Zusammenstellung unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der chemischen Krystallographie.

Horstmann: Beziehungen zwischen der Raumerfüllung fester und flüssiger Körper und deren chemischer Zusammensetzung.

R. Pribram: Beziehungen zwischen innerer Reibung und der chemischen Zusammensetzung flüssiger Substanzen.

W. Marckwald: Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und Siedepunkten und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

E. Rimbach: Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper (einschließlich der Beziehungen zu Dielektrizitätskonstanten).

G. und H. Krüß: Beziehungen zwischen der chemischen Natur und den Spektren einfacher und zusammengesetzter Körper.

H. Landolt: Beziehungen zwischen optischem Drehungsvermögen organischer Substanzen und deren chemischer Zusammensetzung.

O. Schönrock: Beziehungen zwischen der elektromagnetischen Drehung fester und flüssiger Körper und der chemischen Zusammensetzung.

Wenn das Werk Anklang fand und in der Folge in vieler Hinsicht anregend und befruchtend gewirkt hat, so ist das vor allem dem sorgfältig durchdachten Plan Landolts zu danken, der durch sein Organisationstalent und die schon wiederholt hervorgehobene exakte Arbeitsweise in erster Linie geeignet war, ein solches Werk zu schaffen und seine Mitarbeiter in seinem Sinne zu beeinflussen.

Noch einmal sollte sich in Landolts Lebensstellung eine Änderung vollziehen. C. F. Rammelsberg, welcher als Nachfolger Heinrich Roses vom Jahre 1874 die Lehrkanzel für anorganische Chemie an der Universität inne gehabt hatte, legte im Sommer 1891 sein Lehramt nieder. An seine Stelle wurde Landolt berufen, welcher zugleich die Direktion des II. Chemischen Institutes der Universität übernahm und dasselbe für die besonderen Zwecke der physikalischen Chemie neu einrichtete.

Kaum ist das Institut einigermaßen in Ordnung gebracht, so entwickelt sich in demselben ein reges wissenschaftliches Leben.

Untersuchungen über die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene verschiedener Substanzen, über das Verhalten optisch-aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel werden vorgenommen, Lösungs- und Dissoziationswärme verschiedener organischer Säuren, der Einfluß von Säuren, Basen, Salzen usw. auf die Drehung aktiver Substanzen ermittelt, Hans Jahn, der von Graz nach Berlin übersiedelt war, macht Versuche über die latenten Verdampfungswärmen organischer Verbindungen, aber auch zahlreiche Fragen, die sich auf das Gebiet der organischen und anorganischen Chemie erstrecken, werden der Bearbeitung unterzogen.

Hervorgehoben soll eine Arbeit werden, in der Landolt an ältere Jugendarbeiten anknüpft. Angeregt durch die fundamentalen Forschungen von Heinrich Herz, durch welche die Analogie zwischen Lichtwellen und elektrischen Wellen festgestellt wurde, bestimmt Landolt, in Gemeinschaft mit Hans Jahn die Molekularrefraktion einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von sehr großer Wellenlänge, d. i. für elektrische Strahlen.

Es ging aus diesen Versuchen hervor, daß bei Paraffinen und Olefinen, sowie einer Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen, der gleichen Zusammensetzungsdifferenz auch die gleiche Zunahme des molekularen Brechungsvermögens entspricht. Die auf die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entfallende Zunahme ist bei den Olefinen die gleiche wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Molekularrefraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe sind von der Konstitution stark abhängig, in dem Sinne, daß die Verbindung mit dem am meisten symmetrischen Bau das kleinste molekulare Brechungsvermögen besitzt. Auch die Dielektrizitätskonstanten einiger Alkohole wurden ermittelt.

Ein interessanter Gedanke liegt Versuchen zugrunde, welche das »Verhalten zirkularpolarisierender Krystalle im gepulverten Zustande« betreffen. Es sollte die Frage gelöst werden, ob man krystallinen Körpern das Krystallgefüge durch äußerste Verreibung nehmen kann, und zur Beantwortung wurde die Ermittlung der mit diesem Gefüge in Zusammenhang stehenden optischen Aktivität benutzt. Es ergab sich, daß Körnchen von Natriumchlorat bei einem Durchmesser von 0.004—0.012 mm noch vollständig diejenige Struktur besitzen, welche zur Erzeugung der Zirkularpolarisation erforderlich ist. Im gelösten Zustand, selbst bei übersättigten Lösungen, sowie solchen, welche eben Krystalle abscheiden, war das Natriumchlorat vollständig inaktiv.

Abgesehen von dieser Laboratoriumstätigkeit nahmen Landolt auch die Vorbereitungen für eine neue Auflage der Physikalisch-chemischen Tabellen in Anspruch.

Unter Beibehaltung des Grundgedankens werden alle Werte sorgfältig revidiert und eine große Anzahl von Sondergebieten der Chemie und Physik findet Berücksichtigung, die in der ersten Auflage noch nicht bearbeitet waren. Durch diese Fortschritten der Wissenschaft Rechnung tragende bedeutende Vermehrung des Inhaltes war die Arbeitslast so gewachsen, daß die beiden Herausgeber genötigt waren, Mitarbeiter heranzuziehen, und so finden wir auf dem Titelblatte der zweiten Auflage, die im Jahre 1894 erschien, außer den beiden Herausgebern die Namen von 15 Forschern, mit deren Hilfe

es gelang, die Tabellen so auszugestalten, daß sie bald ein unentbehrliches Rüstzeug jedes Laboratoriums bildeten.

Bereits 1905 wurde wieder eine neue, abermals vermehrte Auflage nötig, die von Börnstein und Meyerhoffer unter Mitwirkung einer noch größeren Zahl (45) Mitarbeitern besorgt wurde, und gegenwärtig ist eine vierte Auflage in Vorbereitung, bei der an Stelle Landolts sein früherer Schüler und Assistent Roth getreten ist. Auch nach seinem Rücktritt von der aktiven Mitwirkung hatte Landolt den Tabellen seine rege Teilnahme erhalten, und Prof. Börnstein, dem ich diese Mitteilung verdanke, bemerkt in seinem Briefe: . . . »Ich habe aus unseren vielen gemeinsamen Arbeiten und Besprechungen in dieser Sache die mir sehr lieb gewordene Erinnerung an einen vornehmen und guten Menschen von höchster Zuverlässigkeit.«

Eine neue Aufgabe war inzwischen an Landolt herangetreten. Die von ihm gleich im Anfang als bedeutungsvoll erkannten Theorien von van't Hoff und Le Bel hatten eine glänzende Bestätigung gefunden, mit immer wachsendem Interesse wandte man sich Forschungen auf dem Gebiete der optischen Drehung zu, aber auch nach der technischen Richtung hatten die von Landolt gegebenen Anregungen reife Früchte getragen. Da lag es nahe, an eine zweite Auflage des im Jahre 1879 erschienenen Buches: »Über das optische Drehungsvermögen« zu denken, und Landolt entschloß sich auch, unter Mitwirkung von O. Schönrock, P. Lindner, F. Schütt, L. Berndt und Th. Posner das Werk umzuarbeiten. In einem Briefe äußert er sich darüber:

»Ich bin wieder sehr in Arbeit u. zw. mit meiner neuen Auflage des Drehungsvermögens. Wenn das Buch erschienen ist, werden Sie sehen, daß die Mühe wirklich keine kleine war. Von der früheren Auflage sind kaum einige Seiten zu verwenden.«

Die Mühe war wohl angewandt, das Buch, das im Jahre 1898 erschien, wurde allgemein als Meisterwerk anerkannt, das bei der großen Bedeutung der Erforschung des Drehungsvermögens für Kystallographie, physikalische, organische, analytische und technische Chemie die weiteste Verbreitung fand, und das die Fundamente für weitere Forschungen bot, die auch in reichem Maße und rascher Folge sich einstellten, so daß dieses Gebiet bald in den Vordergrund wissenschaftlichen Interesses gerückt wurde.

Wenn auch in Berlin naturgemäß die wissenschaftliche Tätigkeit in erster Reihe stand, so legte doch die soziale Stellung Landolts ihm mancherlei gesellige Verpflichtungen auf, denen er in liebenswürdigster Weise nachkam. Gerne empfing er fremde Kollegen und gab ihnen Gelegenheit, in seinem gastlichen Hause mit Berliner Freunden zusam-

menzutreffen. Besonders wohl aber fühlte er sich im engsten Familienkreise, und mit inniger Liebe hing er an seinen Enkeln und seinen beiden Nichten, und dieser Verkehr enthüllte oft rührende Züge seiner Herzensgüte. Warmes Interesse hatte er für Musik, ohne daß er meines Wissens jemals ein Instrument selbst gespielt hätte; es ist deshalb um so auffallender, daß ihn namentlich Händels und Haydns Oratorien, Beethovens Symphonien, Mozarts und Haydns Sonaten besonders fesselten, wiewohl er auch die Werke späterer Meister gerne hörte und namentlich Wagner und Brahms volles Verständnis entgegenbrachte. Leider wurde dieser Neigung durch eine im späteren Alter aufgetretene Schwerhörigkeit ein Ziel gesetzt, die Freude an bildender Kunst, namentlich Malerei, für die er ein feines Auge hatte, blieb ihm unverkümmert.

Im Sommer wurden Reisen unternommen, gerne die Schweizer Heimat aufgesucht und auf dem alten, trauten Familiensitze Lindental brachte man im Kreise der Verwandten vergnügte Tage zu.

Aber auch in diese sommerliche Abgeschiedenheit verfolgten ihn zuweilen Berufsangelegenheiten, und so berichtet er mir 1895:

»Kaum war ich in Zürich bei meinen Verwandten, so kam eine Aufforderung, mich in London zu einer Gerichtsverhandlung als Experte einzufinden. Die Sache betraf einen Prozeß zwischen zwei süd-afrikanischen Goldgesellschaften, wozu als Sachverständige Roscoe, Crookes, Dewar und aus Berlin Witt, Tiemann und ich geladen worden waren.«

Nicht selten hatte er so in wichtigen gerichtlichen Fragen, Patentstreitigkeiten und als Mitglied der wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen sein Urteil abzugeben; aber auch das Ministerium legte viel Wert auf seine Ansicht, und Ministerialdirektor Althoff zog ihn bei Berufenen, wie bei organisatorischen Angelegenheiten häufig zu Rate.

Das alles aber waren nur kleine, zum Teil als unangenehme Störung empfundene Unterbrechungen der normalen Tätigkeit, denn eine Frage beschäftigte ihn vor allem, ihrer Lösung hat er nahezu zwanzig Jahre unermüdlicher, selbstloser Arbeit gewidmet, bis es ihm gelang, eine exakte, einwandfreie Beantwortung herbeizuführen. Es handelte sich um Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. Diese Studien haben berechtigtes Aufsehen erregt, sie sind so allgemein bekannt geworden und in so frischer Erinnerung, daß es genügen wird, hier nur in großen Zügen den Gedankengang und die Hauptergebnisse anzudeuten.

Bekanntlich hatte Proust im Jahre 1815 den Gedanken ausgesprochen, daß alle Elemente auf einen Urstoff zurückzuführen seien, als welchen er den Wasserstoff annahm.

Die Bedeutung dieser Hypothese ergibt sich von selbst; denn wenn sie richtig war, dann mußten die Elemente eine Art homologer Reihe bilden, d. h. die Atomgewichte derselben mußten rationelle Vielfache des Wasserstoffes sein.

So bestechend diese Hypothese war, so standen ihr doch die Atomgewichtsbestimmungen von Berzelius und Stas entgegen, welche für viele Elemente nicht zu ganzen Zahlen führten. Die Einfachheit der Proustschen Idee war aber zu verlockend, als daß man sich entschlossen hätte, dieselbe sofort fallen zu lassen, und so wurden verschiedene Versuche gemacht, das Auftreten von Brüchen bei den Atomgewichtsbestimmungen zu erklären.

Nach Marignac (1865) war es namentlich Lothar Meyer, der sich (1872) in seinen »Modernen Theorien der Chemie« über diese Frage in folgender Weise äußerte:

»Es ist denkbar, daß die Atome aller oder vieler Elemente der Hauptsache nach aus kleineren Elementarteilchen einer einzigen Urmaterie bestehen, daß aber ihre Gewichte darum nicht als Vielfache von einander erscheinen, weil außer den Teilchen der Urmaterie etwa noch größere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtslosen, den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome eingehen.«

Durch eine derartige Anschauung wurde natürlich das Lavoisiersche Prinzip der Erhaltung der Masse tangiert, denn da der Äthergehalt verschiedener Elemente ungleich sein wird, so müßte bei Substitutionen eines Atoms durch ein anderes, die veränderte Menge des ponderablen Äthers Einfluß üben, und es könnte sich eine Gewichts-differenz vor und nach einer chemischen Umsetzung dadurch ergeben, daß eine gewisse Menge Äther aus- oder eingetreten ist.

C. v. Nägeli hat in seiner Schrift »Kräfte und Gestaltungen im molekularen Gebiet« von der Annahme einer chemischen Bindung des Äthers abgesehen und die Vermutung ausgesprochen, daß die Atome von einer Schicht äußerst stark verdichteten und dadurch wägbaren Äthers umgeben seien. Dies würde bei Änderung der Zusammensetzung eines chemischen Moleküls Gewichtsveränderungen möglich erscheinen lassen, wenn man voraussetzt, daß die Atome verschiedener Elemente eine ungleich dichte Ätherhülle besitzen.

Sieht man von der Annahme des Äthers als Ursache einer Massenänderung aber auch ganz ab, so könnten zur Erklärung einer solchen auch die Elektronen herangezogen werden oder im Hinblick auf die Lehre vom Zerfall der Atome, die Annahme sehr kleiner Bruchstücke der letzteren, vielleicht der Elementarkorpuskeln. In jedem Falle

mußte aber die Substanz, welche etwa durch ihren Aus- oder Eintritt, das Gesamtgewicht der sich umsetzenden Körper verändern würde, die Eigenschaft besitzen, durch die Wandung geschlossener Gefäße, wie sie bei den Landoltschen Versuchen ausnahmslos in Anwendung kamen, hindurchzugehen. Noch eine ganz andere Vermutung ließ sich aufstellen, wenn in der Tat Abweichungen vom Lavoisierschen Gesetz nachweisbar waren, nämlich die, daß die Schwerkraft nicht auf alle Substanzen mit völlig gleicher Intensität wirkt. Indessen hatten schon Versuche von Bessel und R. von Eötvös die Unhaltbarkeit einer solchen Annahme ergeben, und Landolts Beobachtungen können als weitere Beweise für die gleiche Wirkung der Schwerkraft auf verschiedene Körper angesehen werden.

War nun auch die zuletzt erwähnte Vermutung dadurch ausgeschaltet, so blieben noch immer die anderen Annahmen, welche eine vorurteilsfreie Prüfung der fraglichen Gewichtsänderung als gerechtfertigt, ja geradezu als geboten erscheinen ließen. Eine solche Prüfung war auch schon von mehreren Seiten versucht worden, aber sie war nicht leicht, und so kann es nicht überraschen, daß die Bemühungen, die Proustsche Hypothese doch noch zu retten, immer wieder auftauchten. Zur definitiven Lösung der schwierigen experimentellen Aufgabe war aber kaum jemand so veranlagt, als gerade unser Landolt. Er besaß alles, was den Erfolg sichern konnte, Energie und Ausdauer bei Verfolgung eines Zieles, größte Gewissenhaftigkeit, außerordentliches experimentelles Geschick, Genialität im Ersinnen von allerlei Hilfsmitteln, einen nur auf Erforschung der Wahrheit gerichteten vorurteilsfreien Sinn und dabei eine Gemütsruhe, die durch die mannigfachen Zwischenfälle, welche mit so subtilen Studien verknüpft sind, nicht aus dem Geleise gebracht werden konnte. Es würde zu weit führen, die verschiedenen Phasen der Untersuchungen, welche ihn vom Jahre 1890 bis fast zu seiner Todesstunde beschäftigten, ausführlich darzulegen, ich möchte nur darauf hinweisen, daß in der ersten Arbeitsperiode (1890—1892) eine Anzahl von verschiedenen, bei Gegenwart von Wasser verlaufenden Umsetzungen in vollständig geschlossenen Gefäßen vorgenommen wurde.

Als Endresultat dieser ersten Arbeitsperiode stellte sich heraus, daß bei keiner der angewandten Reaktionen mit voller Bestimmtheit eine Gewichtsänderung nachzuweisen war. Damit war eigentlich die der ganzen Arbeit ursprünglich zugrunde gelegte Frage in verneinendem Sinne entschieden.

Diese Versuche wurden bald von anderen Forschern (F. Sandford und L. E. Ray, Surdo, Heydweiller) unter Benutzung verschiedener Reaktionen wiederholt und dabei Resultate erhalten, die

es Landolt wünschenswert erscheinen ließen, die Sache noch einmal anzufassen, um festzustellen, ob die schon von ihm und dann auch von Heydweiller vorherrschend gefundenen Gewichtsabnahmen nur auf Versuchsfehlern beruhen, oder ob die gefundenen allerdings minimalen Gewichts differenzen nicht doch mit Substanzveränderung in Zusammenhang zu bringen seien. So kam es zu einer zweiten Arbeitsperiode (1901—1905).

Alle erdenklichen Verbesserungen an den Versuchsapparaten wurden vorgenommen, die weitgehendsten Vorsichtsmaßregeln angewendet und das Hauptaugenmerk aber darauf gerichtet, eine tadellos funktionierende Wage zu erhalten, die den höchsten Anforderungen an Empfindlichkeit zu entsprechen vermochte. Zu diesem Behufe setzte sich Landolt zuerst mit deutschen Mechanikern in Verbindung, machte dann Reisen nach England und Frankreich und fand schließlich in dem Wiener Mechaniker Albert Rueprecht die geeignete Persönlichkeit, welche seinen Intentionen mit vollem Verständnis entgegenkam und ein Instrument schuf, das den hochgespannten Anforderungen voll entsprach und von Landolt wiederholt als eine Meisterleistung bezeichnet wurde.

Von der umfangreichen Korrespondenz, die sich mit Rueprecht entspann, liegen mir 42 Briefe vor, aus welchen ersichtlich ist, mit welchem Aufwand an Scharfsinn, auf Grund zahlreicher Versuche, fortwährend Verfeinerungen in der Konstruktion ersonnen wurden, um alle Fehlerquellen, soweit sie in der Beschaffenheit der Wage liegen konnten, zu eliminieren. Wiederholt war Landolt in Wien bei Rueprecht, besuchte diesen auch einmal auf seiner Besitzung Aggsbach bei Melk an der Donau, um in eingehenden Beratungen alle Details der Konstruktion durchzusprechen, und die vielfachen Anregungen, die sich in den erwähnten Briefen finden, besitzen mehr als vorübergehendes Interesse.

In die Zeit vor Ablieferung der Wage fällt eine schwere Erkrankung Landolts; als diese überwunden und die Wage endlich in dem hierfür eigens adaptierten Zimmer aufgestellt war, zeigte sich, daß der Straßenverkehr in der Umgebung des im Zentrum Berlins gelegenen Institutes das empfindliche Instrument doch etwas beeinflusste, und es blieb nichts übrig, als die Wägungen in den Nachtstunden vorzunehmen, was denn auch mit großem Opfermute gewissenhaft durchgeführt wurde. Zum Behufe der Feststellung der Genauigkeit der Wage und Ermittlung des den Versuchen bei ihrer weitgehendsten Verfeinerung noch anhaftenden Gesamtfehlers hat Landolt nicht weniger als 27700 Fernrohrablesungen gemacht; es war ein Glück, daß sein Auge dabei keinen Schaden gelitten hat. Dieser Maximalfehler wurde zu ± 0.03 mg gefunden.

Die Gewichtsänderungen erwiesen sich infolge der Verbesserung der Methoden noch kleiner als in der ersten Serie, aber immerhin ergab sich die auffallende Tatsache, daß in 18 beobachteten Fällen 15 eine Gewichtsabnahme und nur 3 eine Zunahme zeigten. Dieser Umstand erforderte eine eingehende Prüfung derjenigen Ursachen, welche ein Leichterwerden der Gefäße zur Folge haben konnten, und das führte zu einer dritten Untersuchungsperiode 1906—1907.

Es wurde festgestellt, daß, wenn die chemischen Reaktionen unter Wärmeentwicklung verlaufen, eine Verminderung der der Glasoberfläche stets anhaftenden Wasserschicht stattfindet, deren Wiederherstellung jedoch schon nach 2—3 Tagen wieder vollendet ist; dann aber zeigte sich, daß eine Volumenvermehrung des ganzen Gefäßes erfolgt und der Rückgang auf das frühere Volumen 2—3 Wochen in Anspruch nehmen kann. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände traten nunmehr bei 48 Einzelversuchen ebenso oft Abnahmen wie Zunahmen auf, und fast alle Zahlen lagen unterhalb des maximalen Versuchsfehlers von ± 0.03 mg.

Als Schlußresultat der ganzen Arbeit stellte sich somit heraus, daß bei allen vorgenommenen Umsetzungen eine Änderung des Gesamtgewichtes der Körper nicht nachgewiesen werden konnte.

Damit war die Proustsche Hypothese endgiltig widerlegt und festgestellt, daß der Weltäther selbst in einem angenommenen sehr verdichteten Zustande für unsere Sinne zurzeit gewichtslos erscheint; es war aber auch ein Problem von fundamentaler Bedeutung dadurch gelöst, daß die Unveränderlichkeit und Gewichtskonstanz der Materie in scharfer und einwandfreier Weise nachgewiesen wurde.

Nicht ohne ernste Zwischenfälle konnten diese mühevollen Untersuchungen zu Ende geführt werden. Das vorgeschrittene Alter brachte mancherlei körperliche Leiden, Gicht, Rheumatismus, wiederholte heftige Gallensteinkolik u. dergl.; Landolt nahm das als unvermeidlich hin und äußerte sich darüber in einem Briefe im Jahre 1900:

»Es sind eben meine 69 Jahre in Betracht zu ziehen, und ich denke daher oft daran, meine Stelle aufzugeben. Nur möchte ich meine Wägungen mit der neuen Rueprechtschen Wage noch beendigen.«

Anfang November 1901 hatte er einen Ikterus-Anfall, der noch im Februar nicht ganz behoben war. Er litt während dieser Zeit an Schlaflosigkeit infolge von hartnäckigem Hautjucken und mußte verschiedene Schlafmittel gebrauchen.

In einem seiner an mich gerichteten Briefe finde ich darüber folgende Stelle:

»Ich bin vollgestopft mit Kodein, Chloralhydrat, Amylenhydrat, Dormiol, und meine beiden Ärzte halten es nun für durchaus nötig, mich von diesem Zeug zu entwöhnen. Sie halten einen Aufenthalt auf dem Semmering hiezu für sehr geeignet, und so werde ich Ihnen geographisch bald etwas näher rücken können. Die Entwöhnung von den Schlafmitteln wird bei fleißiger Bewegung in der prächtigen Luft nicht gar zu schwierig sein, an Energie hiezu fehlt es mir nicht.«

In der Tat wurde der angestrebte Zweck auch erreicht, und ganz vergnügt darüber berichtet er: »Nun rauche ich auch täglich wieder meine acht Zigarren und trinke Abend meinen Schoppen, d. h. nur Pomeril, das bekannte alkoholfreie Apfelsaftgesöff.«

Dieses Wohlbefinden hielt aber nicht lange an, der Zustand verschlechterte sich, die Arbeiten mußten wieder unterbrochen werden, und die Ärzte erklärten die Vornahme einer Gallensteinoperation als nötig und als einzige Rettung. Das war bei einem Siebziger immerhin nicht unbedenklich, und der Arzt Prof. Körte, in dessen Klinik Landolt übersiedelte, hielt es für seine Pflicht, den Patienten darauf aufmerksam zu machen. »Wenn die Sache so steht«, erklärte dieser, »dann möchte ich vorher noch eine besonders gute Zigarre rauchen«, und er bezeichnete die Sorte, die ihm aus seiner Wohnung geholt werden sollte. Das war nun allerdings eine Gemütsstimmung, die den Arzt beruhigen konnte, und so wurde am 4. Mai 1901 die Operation, Entfernung der Gallenblase nebst drei großen Steinen, vorgenommen; sie gelang vorzüglich, und ebenso schritt die Heilung rasch vorwärts. Freilich waren noch einige Wochen zur Erholung nötig, aber im September war er wieder in Berlin, und nun wurden die Wägungen wieder mutig aufgenommen. »Die Rueprechtsche Wage ist ein Prachtinstrument, das mir große Freude macht«, berichtete er.

An Rueprecht schrieb er aber über die überstandene Operation: »Eine Kleinigkeit war es nicht, wie ich erst nachher gemerkt habe. Vor weiteren Gallensteinen bin ich jetzt meiner Lebtag geschützt und glaube, daß mir noch ein gesunder Lebensabend bevorsteht. Welche Qualen ich seit dem vergangenen November durchgemacht habe, weiß niemand, denn ich habe auch den Meinigen wenig davon gesprochen. Ich rauche jetzt täglich wieder 8—9 Zigarren, darunter 3 Importierte und empfinde nicht den mindesten Schaden.«

Immerhin ist die Stimmung ungeachtet des körperlichen Wohlbefindens nicht die beste, und eine für Landolts Tatkraft ganz ungewöhnliche Resignation läßt sich aus den nachstehenden Zeilen herausfühlen, die einem Briefe entnommen sind, den ich 1904 erhielt:

»Mir geht es leidlich gut, ich habe aber die Schulmeisterei satt und demzufolge kürzlich mein Entlassungsgesuch auf Ostern künftigen Jahres beim Ministerium eingereicht. Ich bin jetzt bald 74 Jahre alt, und wenn ich im Laufe des nächsten Winters meine große Abhandlung über die Wägungsarbeit geschrieben habe, stecke ich die Chemie auf. Was ich nachher tun soll, davon habe ich noch keine Ahnung, vielleicht lerne ich Flöte blasen. Jedenfalls rauche ich dann noch vielmehr als bis dahin.«

Im darauffolgenden Jahre hatte er aber wieder frische Arbeitslust gewonnen und berichtet:

»Gegenwärtig bin ich mit dem Niederschreiben einer Abhandlung über die bisherigen Ergebnisse beschäftigt; im Frühjahr ziehe ich mit meiner Wage in die Physikalische Reichsanstalt. Vorläufig macht mir die Zigarre, die ich mit ungeschwächten Kräften qualme, noch viel Freude, und so lange das der Fall ist, will ich auch arbeiten.«

Die Vorliebe für die Zigarre, seiner steten Begleiterin, ist so charakteristisch, scherzhafte Bemerkungen finden sich, eingestreut in die ernstesten wissenschaftlichen Erörterungen, so oft in seinen Briefen, daß ich es nicht unterlassen wollte, wenigstens einzelne anzuführen, und so möge auch eine Äußerung Platz finden, die an eine Landolt zugekommene, ihn sehr betäubende Nachricht von dem Selbstmorde eines hervorragenden Naturforschers anknüpft. »Wie kann man«, schreibt er einem Freund, »so entsetzlich unwissenschaftlich handeln, sich zu erhängen oder zu erschießen. Ein Chemiker würde doch Blausäure nehmen, am besten in der Form von Maraschino, mit welchem man sich, wie ein in Aachen vorgekommener Fall zeigt, ganz gut vergiften kann, wenn man auf einmal eine ganze Flasche triunkt, denn der Blausäure-Gehalt beträgt etwa 2%. Ich selbst bemühe mich schon seit 60 Jahren, mich mit Nicotin zu vergiften, und werde mein Ziel sicher einmal erreichen.«

Auch jene heiteren Verse sollen hier noch reproduziert werden, welche van 't Hoff in seiner in der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften gehaltenen Gedenkrede erwähnt.

Der Generalsekretär der Akademie, Diels, hatte an Landolt einen Geburtstagsbrief geschickt, in welchem er ihm die Achtzig ebenso frisch wie diesen Geburtstag wünschte. Darauf antwortete Landolt:

»Die freundlich gewünschten 80
Will in Geduld ich erbarren,
Ich hoffe die Sache macht sich
Vermittels recht vieler Zigarren.«

Das Lebensbild wäre nicht vollkommen, wenn ich nicht der hervorragenden Tätigkeit gedenken würde, die Landolt in unserer Ge-

sellschaft entwickelt hat. Dem Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehörte er im Jahre 1875, dann von 1881—1885, von 1887—1896 und wiederum von 1898—1903 an. In den Jahren 1896 und 1899 war er Präsident, in den Jahren 1881—1885, 1887—1890 und ferner 1892—1895 war er Vizepräsident. Besonders tätig war er als Mitglied der Publikationskommission. Als er im Mai 1905 diese Stelle niederlegte, richtete der Vorstand der Chemischen Gesellschaft ein in den wärmsten Ausdrücken gehaltenes Dankschreiben an ihn, aus welchem nur folgende Stellen hervorgehoben werden mögen:

»Fast durch ein Vierteljahrhundert haben Sie opferfreudig diese Bürde auf sich genommen und damit ein Ehrenamt verwaltet, dessen Schwierigkeit und Mühsale von Fernstehenden kaum gewürdigt werden können.

Wir aber wissen, welche Anforderungen die Prüfung der zahlreichen Ihnen überwiesenen Manuskripte an Ihre Geduld und an Ihre Arbeitskraft gestellt hat. Indem wir heute, Ihren Wunsche entsprechend, dieses Amt einem Jüngeren übertragen, können wir es uns nicht versagen, Ihnen, hochgeehrter Herr Geheimrat, unseren wärmsten Dank für Ihre durch einen so langen Zeitraum in strenger Pflichttreue ausgeübte Wirksamkeit zu übermitteln.

Ihr stets gerechtes, treffendes und sachliches Urteil hat jederzeit gleichmäßig die Interessen der Autoren und unserer Vereinszeitschrift abgewogen. Besonders für das Gebiet der physikalischen Chemie, für welche während Ihrer Amtsführung eine Periode lebhaftester Entwicklung einsetzte, hätte kein besserer Berater der Redaktion der »Be-richte« zur Seite stehen können.«

Der großen Verdienste, welche Landolt sich als Präsident und Vorstandsmitglied um die Chemische Gesellschaft erworben hat, wurde bei Gelegenheit einer Festfeier anlässlich seines 70. Geburtstages in wärmster Weise gedacht und die Gefühle der Verehrung und Hochachtung fanden in einer von H. Wichelhaus verfaßten Adresse beredten Ausdruck, die von einer Deputation des Vorstandes überreicht wurde.

Nicht unerwähnt soll die ersprießliche Tätigkeit bleiben, die Landolt als Vorsitzender der Atomgewichtskommission entfaltete.

Dem Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft war in der Sitzung vom 1. Dezember 1897 (B. 30, 2955) seitens einer vom Kaiserl. Gesundheitsamt berufenen Kommission analytischer Chemiker durch Hrn. A. Kossel eine Anfrage zugekommen, welche Atomgewichte den praktisch analytischen Rechnungen zugrunde zu legen seien.

Auf Vorschlag Emil Fischers wählte der Vorstand zur Regelung der Frage eine Kommission, bestehend aus H. Landolt, W.

Ostwald und K. Seubert, und Landolt wurde gebeten, die Arbeiten dieser Kommission einzuleiten. Nach eingehenden Vorarbeiten wurde im Jahre 1898 der erste Bericht über die Beratungen erstattet (B. 31, 2761), in welchem vom Vorsitzenden Landolt der Wunsch ausgesprochen wurde, daß es gelingen möge, die von der Kommission aufgestellte Tabelle nicht nur in Deutschland zur allgemeinen Annahme zu bringen, sondern auch eine internationale Verständigung in dieser Angelegenheit anzubahnen.

Dieser Gedanke wurde alsbald in die Tat umgesetzt, und es erging an die chemischen Gesellschaften und ähnlichen Institutionen aller Länder, sowie an eine große Zahl von Fachgenossen, namentlich Professoren der Chemie und analytische Praktiker die Einladung zur Meinungsäußerung über die zur Diskussion gestellten Punkte.

Es ist bekannt, welche Bewegung die aufgerollte Frage in der chemischen Welt hervorrief, denn eine nicht geringe Zahl von Fachgenossen konnte sich mit der angeregten Idee, die Wasserstoffeinheit preiszugeben, nicht befreunden. Wenn man die von der eingesetzten Kommission erstatteten Berichte durchblickt, erkennt man leicht, welche Fülle von Arbeit da zu bewältigen war. Bis zur Einsetzung der engeren internationalen Kommission fiel die ganze umfangreiche Korrespondenz Landolt zu, fünf Jahre hat er diese Vorarbeiten geleitet und gemeinsam mit W. Ostwald und O. Wallach (der für Seubert eintrat) wesentlich dazu beigetragen, der internationalen Atomgewichtstabelle allgemeine Anerkennung zu verschaffen.

Die Geschichte der Atomgewichtskommission hat Landolt selbst in einem retrospektiven Vortrage, den er bei dem 40-jährigen Stiftungsfeste der Chemischen Gesellschaft im Jahre 1907 hielt, zusammengestellt. Dieser Vortrag, welcher eine Schilderung der Entwicklung der anorganischen Chemie zum Gegenstande hatte, ist durch seine klare, meisterhafte Darstellung bei allen, welche Gelegenheit hatten, ihn zu hören, noch in angenehmster Erinnerung.

Die wiederholt ausgesprochene Absicht, sich vom Lehramt zurückzuziehen, führte Landolt im Jahre 1905 aus. Anfang April übergab er sein Laboratorium an seinen Nachfolger Geheimrat Prof. Nernst, mußte aber im Sommersemester noch die Vorlesungen über anorganische Chemie zu Ende führen, so daß er erst am 3. August seine Abschiedsvorlesung halten konnte.

Eine Abschiedsfeier, die aus diesem Anlaß veranstaltet wurde, gab seinen Assistenten und den zahlreichen Schülern Gelegenheit, der Verehrung und Liebe für den alten Lehrer in rührendster Weise Ausdruck zu geben. Nach äußeren Ehren hatte er nie gestrebt, bei seinem bescheidenen Wesen weckten solche in ihm geradezu unangenehme

Empfindungen. In dieser Beziehung glich er vollkommen seinem Lehrer Bunsen, von welchem ja die heitersten Geschichten bekannt sind. Daß ihm dennoch mannigfache Auszeichnungen entgegengebracht wurden, ist selbstverständlich. Er war nicht nur Mitglied der Kgl. Preuß. Akademie der Wissenschaften, sondern auch der »Royal Society« in London und der Akademie in Petersburg, bei seiner Berufung nach Berlin wurde er Geheimer Regierungsrat, anlässlich seines Rücktrittes vom Lehramt wurde ihm die große goldene Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen, und er war auch Inhaber mehrerer höherer Orden, aber nur selten dürfte man ein Ordensbändchen in seinem Knopfloch gesehen haben.

Als ihn einmal bei einer offiziellen Feier Minister von Bosse lächelnd fragte, wann er denn eigentlich seine Orden anlege, erzählte er das schmunzelnd seiner Frau und ersuchte sie, ihn doch bei nächster Gelegenheit an das Anlegen seines Firmamentes zu erinnern.

Die Trennung vom Lehramte bedeutete für den Nimmernüden noch lange keinen Ruhestand. Für den Winter 1906 behielt er noch sein bisheriges Wagezimmer im alten Institut; inzwischen waren ihm Anerbietungen gemacht worden, entweder in dem neuen Laboratorium der Technischen Hochschule oder in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg, deren Kuratorium er angehörte, seine Arbeiten fortzusetzen. Er entschied sich für die letztere. Von dem Direktor Geheimrat Warburg waren ihm zwei sehr schöne und, was er besonders rühmte, sehr ruhige Räume zur Verfügung gestellt worden, und so siedelte er im Frühjahr 1906 mit seiner Wage dahin über. Sofort wurden die Wägungen wieder aufgenommen, und er berichtet darüber an Rueprecht:

»Diesen Sommer habe ich soviel wie möglich gewogen und drei Versuche fertig gebracht, bei welchen keine Änderung des Gewichtes sich zu erkennen gab. Die Abweichungen liegen in den Tausendstel Milligramm. Im Winter werde ich die erste Publikation loslassen, aus der Sie dann ersehen, weshalb die Versuche soviel Zeit gekostet haben«.

Trotzdem diese Arbeiten seine Aufmerksamkeit sehr in Anspruch nahmen, kamen doch Momente, wo die begeisterte Liebe für den Lehrberuf wieder durchschlug, und wo er — ein Beweis seiner geistigen Frische — es bedauerte, demselben entsagt zu haben.

Im Dezember 1906 erhielt ich einen Brief, in welchem u. a. diese Empfindung zum Ausdruck gelangte:

»Daß ich den Schulmeister ganz an den Nagel gehängt habe, tut mir bisweilen leid. Ich arbeite in der physikalischen Reichsanstalt; einen Assistenten kann ich bei den subtilen Wägungen nicht brauchen,

daher geht die Sache langsam vorwärts. Im vergangenen Sommer war ich zuerst in Bayreuth, dann drei Wochen in Karlsbad und den September brachte ich in Lugano zu, in Gesellschaft von 6 Damen, von denen ich mich als alter Herr verhätscheln ließ. Der Oktober wurde größtenteils in Zürich bei meinen Verwandten zugebracht. Mir geht es jetzt sehr gut, ebenso meiner Frau, die recht munter ist. Meine Rauchlust hat noch mehr zugenommen, und ich rauche jetzt hauptsächlich österreichische Zigarren, die mir vorzüglich schmecken.

Leider hielt das in diesem Schreiben betonte Wohlbefinden nicht lange an. Im Winter kam ein schwerer Gichtanfall mit Schmerzen in beiden Achseln und Knien. Diese Schmerzen hielten ihn aber nicht ab, die Wäguingsarbeit fertig zu schreiben.

Dann aber mußte er auf ärztlichen Rat eine Erholungsreise antreten.

»Wir wollen«, so schreibt er darüber, »zunächst rasch nach dem Süden und zwar nach Abbazia. Ich wähle diesen Ort und nicht etwa die Riviera, erstens weil ich dort meine geliebten österreichischen Zigarren finde, während an der Riviera nur die scheußlichen französischen und italienischen Stengel zu haben sind, und zweitens, weil wir da auch Wien berühren, wo ich Sie, Wegscheider und Lieben aufsuchen möchte. Ich gebe Ihnen darüber noch Nachricht; die Bunsen-Versammlung werde ich schwänzen, denn ich bin sehr abgerackert, da ich eine vielwöchentliche Arbeit, den Abschluß meiner Wägungen hinter mir habe. Vorgestern war mein Vortragstag in der Akademie, und da habe ich das druckfertige Manuskript eingereicht, das sehr umfangreich ist und mir viel Mühe gemacht hat, weil ich es im Zustand der Influenza schreiben mußte«.

Einer Einladung der deutschen Bunsen-Gesellschaft folgend, eröffnete er die Reihe der von dieser herausgegebenen Abhandlungen mit einer Darlegung seiner Forschungen »Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen«, beschäftigte sich aber gleichzeitig mit einer Reihe von Versuchen, die durch eine Angabe von C. Zenghelis in Athen hervorgerufen waren. Zenghelis glaubte für die mehrfach erwähnten kleinen Gewichtsabnahmen bei Landolts exothermischen Reaktionen eine Erklärung in dem Entweichen von Dämpfen der Substanzen durch die Glaswandung der Gefäße gefunden zu haben. Landolt wies nach, daß von einer derartigen Durchlässigkeit bei tadellosen Gefäßen keine Rede sein könne. Die Versuchsergebnisse wurden in einer Abhandlung, die in der Zeitschrift für physikalische Chemie erschien, unter dem Titel: »Über die Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe« veröffentlicht.

Wer hätte ahnen können, daß das seine letzte Arbeit sein sollte!

Ende Juni 1909 besuchte mich Landolt in Wien, und wir verbrachten mit ihm und seiner Familie sehr vergnügte Tage. Von Wien ging er nach Graz, um seine dort verheiratete Nichte zu besuchen, erkrankte aber an einer Rippenfellentzündung und lag drei Wochen krank im Hotel. Seine kräftige Natur überwand aber auch diesen Zwischenfall, Anfang August reiste er nach Karlsbad, um seine gewohnte dreiwöchentliche Kur durchzumachen; nach ihrer Absolvierung machte er eine kleine Reise, auf der er auch Bonn besuchte, da er plante, dahin vollständig zu übersiedeln, um in dem Kreise alter Freunde den Rest seines Lebens zu verbringen. Dazu ist es nicht mehr gekommen, aber nichts ließ damals ahnen, daß sein Ende so nahe bevorstünde. In Hamburg konnte er noch im Oktober im engen Familienkreise die goldene Hochzeit und den 70. Geburtstag seiner Frau feiern, und in heiterster Stimmung schrieb er mir darüber Anfang Dezember und sprach sich namentlich über den letzten Aufenthalt in Karlsbad in folgender Weise aus:

»Die Kur hat mir wieder sehr gut getan und mich namentlich von einem Leiden befreit, das für meine alte Person ganz schrecklich war. Ich konnte nämlich seit der Krankheit in Graz die Zigarre nicht vertragen, das Rauchen machte mir Schmerzen im Kehlkopf und unstillbaren Husten. Sie können sich denken, was das für mich bedeutete. Karlsbad half glänzend, was ich auch früher schon beobachtet hatte, wenn ich in etwas überrauchtem Zustande dort angekommen war. Seitdem rauche ich täglich wieder 6—7 Stück, womit allerdings die frühere Höhe von 10 noch nicht erreicht ist.«

So war die alte Lebensfreude wiedergekehrt, und für den Winter plante er noch eine Reise nach Ägypten, wurde aber still, als seine treubesorgte Gattin, durch allerlei Anzeichen einer sich vorbereitenden Erkrankung geängstigt, mit den Worten abriet: »Das ist zu spät, liebster Mann, zu anstrengend; wir haben das versäumt.«

Von verschiedenen Seiten angeregt, dachte er daran, seine Lebenserinnerungen zu schreiben. Es ist sehr schade, daß es nicht dazu gekommen ist; bei seinen innigen Beziehungen zu den hervorragenden Männern der Wissenschaft, hätte ein solches Buch einen hochinteressanten Beitrag zur Geschichte einer der fruchtbarsten Entwicklungsperioden in den von Landolt gleichmäßig beherrschten Gebieten der Chemie und Physik geboten; es wäre aber bei seiner scharfen Beobachtungsgabe und seinem nie versagenden Humor auch ein schönes, frohes Buch geworden. Auch zu einer größeren, mit seinem alten Freund Quincke geplanten Arbeit ist es nicht mehr gekommen; dagegen war Landolt mit großer Sorgfalt bemüht, das umfangreiche Beobachtungsmaterial seiner Wügarbeit zusammen-

zustellen, da ihm dessen Kenntnis zur Beurteilung des Zuverlässigkeitsgrades der Ergebnisse durchaus erforderlich erschien.

So verging der Winter bei verhältnismäßigem Wohlbefinden ruhig, und noch am 7. März arbeitete er ununterbrochen den ganzen Vormittag; in den Nachmittagsstunden trat plötzlich ein Erstickungsanfall ein, der sich abends wiederholte und zu den schlimmsten Befürchtungen Anlaß gab. Nun kamen furchtbare Tage, Herz und Nieren versagten oft den Dienst, immer raffte sich der Schwerleidende wieder auf, trotz heftigster Schmerzen wies er Morphinum-Injektionen zurück, um bei Bewußtsein zu bleiben und mit seinem Sohn und seinem Enkel das Material für seine letzte Arbeit ordnen zu können, diktierte auch in ruhigeren Momenten seinem Enkel, dem Physiker Dr. Erich Liebreich, noch einzelne Kapitel, gab genau an, in welchen Fächern das noch Fehlende zu finden sei, was noch hinzugefügt, was ausgelassen werden soll, noch im Todeskampf ganz bei seiner Arbeit, die ihm ans Herz gewachsen war und die er als Vermächtnis der wissenschaftlichen Welt möglichst abgerundet hinterlassen wollte.

Dieses mit dem Aufgebote einer unglaublichen Energie fortgesetzte Ringen dauerte bis zum 14. März; dann wurde er bewußtlos, und am 15. März 1910 morgens 3 Uhr fand er endlich Erlösung von seinen Leiden, ohne in den letzten Stunden wieder zum Bewußtsein gekommen zu sein.

In der kleinen Kirche zu Wilmersdorf fanden sich die Freunde zu einer Trauerfeier ein; es war nicht das letzte Geleite, denn dem Wunsche des Verstorbenen gemäß wurde die Leiche nach Bonn gebracht und dort, wo er seine schönsten und glücklichsten Jahre verlebte, wo er die treu hingebende Lebensgefährtin gefunden, in der schönen Stadt am Rhein, fand er die letzte Ruhestätte.

Wir haben in Landolt einen der Führer, einen Gelehrten von seltener Originalität verloren, dessen Hauptbestreben es war, den von ihm durchforschten Gebieten eine feste Grundlage zu geben. In allen seinen Arbeiten tritt das Bemühen hervor, vollkommen einwandfreie Resultate zu erhalten; seine Versuche zeichnen sich durch sorgfältigste, fein durchdachte Ausführung aus, und seine Geschicklichkeit, mit oft einfachen Mitteln experimentelle Hindernisse zu überwinden, ist geradezu bewundernswert. Dabei kam ihm seine gründliche physikalische Schulung zustatten, und der von ihm oft zitierte Ausspruch Bunsens: »Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist überhaupt gar nichts«, kennzeichnet zur Genüge seine ganze Ideenrichtung und Arbeitsweise. Will man die Ostwaldsche Einteilung der Gelehrten zu grunde legen, so wird man Hans Landolt als Klassiker vom reinsten Typus bezeichnen müssen.

Wenn er auch im allgemeinen seine eigenen Wege ging, so war er doch, im Gegensatze zu anderen älteren Chemikern jederzeit neuen Gedanken, die von anderer Seite kamen, zugänglich, allerdings nicht ohne zunächst die kritische Sonde anzulegen. Hatte er aber einmal eine von einem jüngeren Kollegen ausgesprochene Idee als richtig und fruchtbar erkannt, dann trat er auch eifrig für dieselbe ein. Das zeigte sich bei van't Hoff, dessen Vorstellung von der Lagerung der Atome im Raume von Kolbe s. Z. in so scharfer und kränkender Weise angegriffen wurde. Da war es Landolt, der neben Wislicenus in wärmster Weise für den damals noch jungen Forscher sich einsetzte und ihm die Wege ebnete.

In edler, vornehmer und selbstloser Weise, frei von Neid, hat er so manches aufstrebende Talent gefördert und auch auf diese Weise der Wissenschaft gedient, der er sein ganzes Leben gewidmet.

Seine Arbeiten, die sich auf einen Zeitraum von nahezu 60 Jahren erstrecken, sind Muster streng wissenschaftlicher Behandlung; ihr Studium wird künftigen Generationen als Beispiel dienen können, und sie bilden ein unvergängliches Denkmal in der Geschichte menschlichen Denkens. Wer aber das Glück hatte, ihm näher zu treten, wer Gelegenheit fand, in ihm nicht nur den gewissenhaften Gelehrten, sondern auch den zuverlässigen Freund, den trefflichen Menschen kennen zu lernen, wird seiner stets in Liebe gedenken.

Wien, im September 1911.

Richard Pribram.

Verzeichnis der wissenschaftlichen Publikationen von Hans Landolt.

1851. 1. Untersuchungen über das Stibmethyl und seine Verbindungen. Mitteil. d. Naturf. Ges. in Zürich Nr. 61; A. 78, 91—96.
1852. 2. Untersuchungen über das Stibmethylum und seine Verbindungen. Mitteil. d. Naturf. Ges. in Zürich Nr. 72, 73, 74; A. 84, 44—68.
3. Über die Bildung von Jodäthyl durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Essigäther. Mitteil. d. Naturf. Ges. in Zürich 3, 153—156.
1853. 4. Untersuchungen über die Arsenäthyle. Doktordissertation, Breslau.
5. Über Dolomite des Vorarlbergs. J. 6, 922.
1854. 6. Über einige neue Verbindungen der Arsenäthyle. J. pr. [1] 63, 283—294.
1856. 7. Über die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases. Habilitationsschrift, Breslau; Poggend. Ann. 99, 389—417.
1858. 8. Opal. J. 11, 690.

1859. 9. Schmelzbarkeit des Arsens unter hohem Druck. Verhandl. d. Niederrhein. Ges. 1859; Jahrb. f. Mineral. 1859, 733.
10. Analyse eines fossilen Harzes (Krantzit). J. 12, 182.
11. Über die Einwirkung des Kaliumamids auf einige organische Verbindungen (mit M. Baumert). A. 111, 1–11.
1860. 12. Über die Einwirkung des Stickoxydes auf Brom. A. 116, 177–192.
13. Notiz über Phosphorwasserstoff. A. 116, 193–194.
14. Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium in Bonn.
 - a) Über das Stibmethyl und seine Verbindungen. J. pr. [1] 84, 328–339.
 - b) Über die Titrierung des Eisens mittels unterschwefligsauren Natrons. Ibid., 339–348.
15. Nachweis von Paraffin im Wachs. D. 160, 224; Fr. 1, 116.
1862. 16. Über die Brechungsexponenten flüssiger homologer Verbindungen. Poggend. Ann. 17, 353–385.
1864. 17. Über den Einfluß der atomistischen Zusammensetzung C-, H- und O-haltiger flüssiger Verbindungen auf die Fortpflanzung des Lichtes. Poggend. Ann. 122, 545–563 und 123, 595–628.
18. Über die Zusammensetzung des Steinkohlen-Leuchtgases (Acetylen-Gehalt). Verhandl. d. Niederrhein. naturf. Ges. 1864; D. 174, 460.
1865. 19. Über die quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittels ihrer Brechungsexponenten und spezifischen Gewichte. A. Sppl. 4, 1–23.
1867. 20. Bericht über die chemischen Analysen, welche bei den auf Veranlassung des Kgl. Preußischen Ministeriums für Handel etc. im Herbst 1866 angestellten Raffinierungsversuchen mit Rüben-Rohzucker ausgeführt worden sind. Verhandl. d. Vereines für Gewerbefleiß in Preußen 1867, 1–42.
21. Über die Analyse der Rohrzucker und Sirupe. J. pr. [1] 103, 1–41.
22. Über Polarisations-Saccharimeter und die Analyse der Rohrzucker und Melassen. Fr. 7, 1–29.
1868. 23. Untersuchungen über die Dampftensionen homologer Verbindungen. Bonn. Akademisches Programm. A. Sppl. 6, 129–181.
24. Über das Ammonium-amalgam. Festschrift der Niederrhein. Ges. für Natur- und Heilkunde zum 50-jährig. Jubiläum der Universität Bonn. A. Sppl. 6, 346–353.
1871. 25. Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper. B. 4, 770–773.
1872. 26. Über die einfachste Art der Bestimmung des Molekulargewichtes aus dem Dampfvolumen. B. 5, 497–499.
1873. 27. Über Gesetzmäßigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze. B. 6, 1073–1078.
28. Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Oudemans jun. über das Molekular-Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze. B. 6, 1282–1284.

1875. 29. Friedrich Wilh. Hasenclever (Nekrolog) B. 8, 703.
1876. 30. Zur Kenntniss des spezif. Drehungsvermögens gelöster Substanzen. B. 9, 901—914.
31. Über das spezifische Drehungsvermögen des Camphers. B. 9, 914—917.
32. Die Soda-Industrie. Aus A. W. Hofmanns Bericht über die Fortschritte der chemischen Industrie während der letzten Jahrzehnte. Wiener Weltausstellung, S. 418—468.
33. Über die Anwendung des Projektions-Apparates in chemischen Vorlesungen. B. 9, 1849—1857.
1877. 34. Untersuchungen über optisches Drehungsvermögen. Erste Abhandlung: Über die Ermittlung der spezifischen Rotation aktiver Substanzen. A. 189, 241—337.
1880. 35. Die Polarisationsapparate. Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung 1879.
36. Über die Umkehrung der Rotationsrichtung optisch-aktiver Substanzen. B. 13, 2329—2339.
1881. 37. Welche Konstruktion von Polarisationsinstrumenten ist für die Praxis des Fabriklaboratoriums die empfehlenswerteste? Ztschr. f. d. Rübenzucker-Industrie d. Deutsch. Reiches, 1881, 561—569.
38. Apparate für Chemie. Bericht über die wissenschaftl. Apparate auf der Londoner internationalen Ausstellung im Jahre 1876 (mit K. Kraut).
39. Bemerkungen zu den Abhandlungen des Hrn. Th. Thomsen über Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen. B. 14, 296—299.
40. Über die Th. Thomsenschen Gesetze der multiplen Drehungen. B. 14, 1048—1053.
1882. 41. Über die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen. Sitzungsber. der Akademie d. Wissensch. Berlin 1882, 64—91; B. 15, 1031—1040; A. 213, 75—112.
42. Antrittsrede in der Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Antwort von du Bois-Reymond. Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. Berlin 1882, 723.
1883. 43. Neuerungen an Polaristrobometern. Ztschr. f. Instrumentenkunde 1883, 121—127.
44. Über die Existenzdauer der unterschwefligen Säure in wäßrigen Lösungen. Sitzungsber. der Akademie d. Wissensch. Berlin 1883, 1223—1232; B. 16, 2958—2967.
1884. 45. Natriumlampe für Polarisationsapparate. Ztschr. f. Instrumentenkunde.
46. Kleine Mittheilungen in der Physikalischen Gesellschaft in Berlin. a) Sublimationsvorrichtung. b) Natriumlampe. c) Kathetometer mit Glasskala. Verhandl. d. Physik. Ges. Berlin 1884, Nr. 12.
47. Über Dr. H. Grouvens Methode der Stickstoffbestimmung (mit U. Kreußler). Landw. Versuchsstationen, 1884, 245—276.

- 1885.** 48. Hat die Anwendung elektrischer Ströme bei der Zuckerfabrikation bis jetzt Erfolge erzielt? Ztschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie d. Deutsch. Reiches, General-Vers. 21. Mai 1885.
49. Einige Laboratoriumsapparate. B. 18, 56—57.
50. Über die Zeitdauer der Reaktion zwischen Jodsäure und schwefeliger Säure.
I. Abhandlung: Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. Berlin **1885**, 249—284; B. 19, 1317—1365.
- 1886.** II. Abhandlung: *ibid.* **1886**, 193—219; B. 20, 745—760.
III. Abhandlung: *ibid.* **1886**, 1007—1015.
- 1887.** IV. Abhandlung: *ibid.* **1887**, 21—37.
51. Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Picolins. B. 19, 157—158.
52. Über polaristrobometrisch-chemische Analyse. Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. Berlin **48**, 957—985; B. 21, 191—220.
- 1888.** 53. Erfahrungen bei einigen chemischen Unterrichtsversuchen. Ztschr. f. d. physik. u. chem. Unterricht **1888**, 250—252.
54. Über die Ursache der Nitrifikation im Erdboden. Deutsch. landwirtsch. Presse **15**, Nr. 30.
- 1889.** 55. Entgegnung auf eine Bemerkung des Hrn. E. Conrady. Ph. Ch. **4**, 413—414.
56. Über die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen. Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. Berlin **30**, 455—477; Ph. Ch. **4**, 349—371.
- 1889.** 57. Bietet das Reichertsche Verfahren zur Bestimmung des Salzgehaltes der Rohzucker mittelst des elektrischen Leitungsvermögens genügende Sicherheit? Zeitschr. d. Vereins f. Rübenz.-Industrie **1889**, 638—643.
- 1890.** 58. Carl Löwig, Nekrolog. B. 23, 905.
- 1891.** 59. Sind die Normalzahlen, welche sich in der Zuckeranalyse bezüglich Polarisationsgewicht, Volumen, der Meßgefäße und Temperatur eingebürgert haben, auch ferner beizubehalten oder ist deren Änderung wünschenswert? Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. **1891**, 514—518.
60. Adresse an A. W. von Hofmann zur Feier seines 50-jährigen Doktorjubiläums. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin **41**, 911—914.
- 1892.** 61. Über die Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich großer Wellenlänge (mit H. Jahn). Ph. Ch. **10**, 289—320.
- 1893.** 62. Über die Dampftensionen der Fettsäuren. Ph. Ch. **11**, 633—644.
- 1894.** 63. Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion mit Hilfe von Strahlenfiltern. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin **38**, 923—935; B. 24, 2872—2887.
64. Über die Bezeichnung des Drehungsvermögens aktiver Körper. B. 27, 1362—1364.
- 1896.** 65. Über das Verhalten zirkulärpolarisierender Krystalle im gepulverten Zustande. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin **34**, 785—793.

66. August Kekulé, Nachruf. B. 29, 1971.
67. Eugen Sell, Nachruf. B. 29, 2425.
68. Über eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke. B. 28, 3102—3104.
1898. 69. Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte. B. 31, 2761—2768.
1899. 70. Hermann Wilhelm Vogel, Nachruf. B. 32, 1.
71. Rob. Wilh. Bunsen, Nachruf. B. 32, 2535.
72. Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin, I. Mitteilung Jahrg. 1893, 301—334.
1906. II. Mitteilung Jahrg. 1906, 266—298.
1908. III. Mitteilung Jahrg. 1908, 354—387.
73. Die Entwicklung der anorganischen Chemie. Vortrag in der Festsetzung der D. Chem. Ges. am 11. November 1907. B. 40, 4627—4637.
1909. 74. Über die Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe. Ph. Ch. 68, 169—174.
75. C. F. Rammelsberg, Nachruf. B. 42, 4941.
76. Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen. Nach dem Tode des Verfassers aus dessen Nachlaß veröffentlicht von W. Marekwald. Abhdl. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1910, 158 S.

Größere Werke.

- Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1. Aufl. 1879; 2. Aufl. 1898, 634 Seiten.
- Physikalisch-chemische Tabellen (mit R. Börnstein). Berlin, Verlag von Jul. Springer. 1. Aufl. 1883; 2. Aufl. 1894, 560 Seiten.
- Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie. 3. Auflage von A. Horstmann, H. Landolt und A. Winkelmann. 3. Abteilung: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Herausgegeben von H. Landolt. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1898.

Aus Landolts Laboratorien hervorgegangene Schülerarbeiten.

1860. 1. A. L. Lamers: De jodi et sulphuris conjunctionibus chemicis. Dissertation, Bonn 1860.
1861. 2. J. Schneider: Quid valeat saccharum ad praecipitationem oxydorum metallicorum affuso natro impediendam. Dissertation, 1861.
1865. 3. Tr. Aldenhorst: Symbola ad destillationem fractionatam accuratius cognoscendam collata. Dissertation, 1865.
4. Th. Humpert: Beiträge zur Kenntnis der Wasserstoffverbindungen von Arsen, Antimon, Phosphor, Schwefel, Selen und Tellur. Dissertation, J. pr. Chem. [1] 94, 392.
1867. 5. A. Haagen: Bestimmung der Brechungsexponenten und spezifischen Gewichte einiger flüssiger Haloidverbindungen. Poggend. Ann. 131, 117—128.

1868. 6. Carl Messer: Beiträge zur calorimetrischen Analyse. Dissertation, Bonn 1868.
1869. 7. C. Tuchschnid: Einfluß der Temperatur auf das molekulare Drehungsvermögen einiger zirkular-polarisierender Substanzen. Dissert. J. pr. [2] 2, 235—254.
1876. 8. J. W. Brühl: Über Dampfdichtebestimmungen. B. 9, 1368—1376.
1879. 9. J. W. Brühl: Ein Verfahren zur Reinigung des Quecksilbers. B. 12, 204—206.
10. J. W. Brühl: Über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere. B. 12, 197—204.
1878. 11. J. Schmitz: Über das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers. Ztschr. d. Vereins f. Rübenz.-Ind. 1878. Im Ausz. B. 10, 1414.
12. J. W. Brühl: Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung.
1879. I Mitteilung. B. 12, 2135—2148.
1880. II. Mitteilung. B. 13, 1119—1130.
13. G. H. Schneider: Über die Umkehrung der Rotationsrichtung der gewöhnlichen Äpfelsäure durch bloße Änderung der Konzentration. B. 13, 620—623.
14. Armand Becker: Über das optische Drehungsvermögen des Asparagins und der Asparaginsäure in verschiedenen Lösungsmitteln. B. 14, 1029—1041.
1881. 15. G. H. Schneider: Über das optische Drehungsvermögen der Äpfelsäure und ihrer Salze. A. 207, 257.
1882. 16. R. Nasini: Über die Atomrefraktion des Schwefels. B. 15, 2878—2892.
1883. 17. J. Lewkowitsch: Die Linksmandelsäure und das optische Drehungsvermögen derselben. B. 16, 1565—1568.
18. J. Lewkowitsch: Spaltung der inaktiven Mandelsäure in ihre beiden optisch-aktiven Isomeren. B. 16, 1568—1577.
19. J. Lewkowitsch: Umwandlung der aktiven Mandelsäure in inaktive. B. 16, 2721—2723.
20. J. Lewkowitsch: Optisch-aktive Glycerinsäure und optisch-aktive Milchsäure. B. 16, 2720—2721.
21. E. Löwinsky: Über den Einfluß der Verteilung und der Masse eines Körpers auf die Bestimmung seines spezifischen Gewichtes. Inaug.-Dissertation, Berlin 1883.
1884. 22. O. Gubbe: Über das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers. Inaug.-Dissert., Berlin 1884.
1885. 23. P. Wulfi: Beiträge zur Kenntnis der fraktionierten Destillation. Inaug.-Dissert., Berlin.
1886. 24. L. Borucki: Über den optisch-aktiven Amylalkohol. Inaug.-Dissert., Berlin.
1887. 25. H. Plath: Über die Nitrifikation des Ammoniaks und seiner Salze. Thiels Landwirtschaftl. Jahrbücher 1887, 891—915 und 1888, 725—732.

1888. 26. F. Selmons: Über die Zeitdauer der Reaktion zwischen Überjodsäure und schwefliger Säure. Inaug.-Dissert., Berlin.
27. F. Selmons: Über die Zersetzung der Perjodsäure durch schweflige Säure und ihren zeitlichen Verlauf. B. 21, 230—241.
28. F. Rathgen: Über die Bestimmung des Rohrzucker-Gehaltes in Likören, Konditorwaren und Schokolade. Fr. 27, 433—445.
29. W. Hartmann: Über die spezifische Drehung der Rechtsamphersäure und ihrer Salze. B. 21, 221—230.
1889. 30. R. Hammerschmidt: Über das spezifische Drehungsvermögen von Gemengen optischer Substanzen. Inaug.-Dissert. 1889.
31. E. Rimbach: Zur Korrektur der Thermometerablesungen für den herausragenden Faden. B. 22, 3072—3075; Ztschr. f. Instrumentenkunde 1890.
1890. 32. R. Wegner: Über die Molekularrefraktion der Haloidsalze des Lithiums, Kaliums und Natriums. Inaug.-Dissert., Berlin 1890.
33. F. Schütt: Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben. Ph. Ch. 5, 349—373 und 9, 349—377.
34. A. Fock: Über die rheometrische Methode zur Bestimmung des Aschengehalts von Zuckerprodukten. Ztschr. d. Ver. f. Rübenzucker Ind. 1890, 710—729.
1891. 35. H. Jahn: Über die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene in Flüssigkeiten, besonders in Salzlösungen. Wiedemanns Ann. Phys. u. Chem. [N F.] 43, 280—305.
36. R. Scherpe: Über die Einwirkung von anorganischen Salzen auf das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers. Inaug.-Dissert., Berlin 1891.
1892. 37. K. Kroecker: Über die Absorption gelöster Körper durch Kohle. Inaug.-Dissert., Berlin 1892.
38. W. von Ohlendorff: Über die Löslichkeit des Jods in wäßrigen Lösungen von Jodmetallen. Inaug.-Dissert., Berlin 1891.
39. H. Vogel: Über das optische Drehungsvermögen des Camphers. Inaug.-Dissert., Berlin 1892.
40. E. Rimbach: Zum Atomgewicht des Bors. Sitzungsber. d. Pr. Akad. d. Wissensch. 53, 1071—1077.
41. E. Rimbach: Zum Verhalten optisch-aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel. Ph. Ch. 9, 698—708.
1893. 42. G. Moeller: I. Über das Molekulargewicht der überschwefelsauren und übermolybdänsauren Salze. — II. Über die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen. Inaug.-Dissert., Berlin 1893.
43. O. Schönrock: Über die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen. Inaug.-Dissert., Berlin 1893.
44. H. Traube: Über die Krystallform einiger weinsaurer Salze. Neues Jahrb. f. Mineralogie 8, 499—534.

45. O. Humburg: Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln. Inaug.-Dissert., Berlin 1893.
46. A. Wohl: Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol. B. 26, 1587—1589.
47. A. Fock: Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen. Ph. Ch. 12, 657—662.
48. H. Jahn: Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischen Verbindungen. Ph. Ch. 11, 787—793.
49. W. Feldt: Über das Verhalten von Hydroxylamin zu einigen Metallsalzen. Inaug.-Dissert., Berlin 1893; B. 27, 401—406.
1894. 50. P. Blossfeld: Über den Einfluß von Säuren, Basen, Salzen und anderen Stoffen auf die Drehung des Asparagins. Inaug.-Dissert., Berlin 1894.
51. G. Pistor: Die Einwirkung von Aldehyden auf Nitrosokörper. Inaug.-Dissert., Berlin 1894.
52. St. von Laszczynski: Organische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für anorganische Salze. Inaug.-Dissert., Berlin 1894.
1895. 53. H. Traube: Über die Krystallformen optisch-einachsiger Substanzen, deren Lösungen ein optisches Drehungsvermögen besitzen. Neues Jahrb. f. Mineral. Beil. Bd. 8, 510—521.
54. B. Jaroslav: Bestimmung der Löslichkeit von Jod in einigen organischen Flüssigkeiten. Inaug.-Dissert., Berlin 1895.
55. A. Westphal: Zur Kenntnis einiger Tetramethylstiboniumverbindungen. Inaug.-Dissert., Berlin 1895.
56. V. Gordon: Über die Absorption des Stickoxyduls in Wasser und in Salzlösungen. Inaug.-Dissert., Berlin 1895.
57. M. Herz: Zur Kenntnis der Löslichkeit von Mischkrystallen. Inaug.-Dissert., Berlin 1895.
1896. 58. C. Saemann: Zur Kenntnis des *o*-Amino-benzonitrils. Inaug.-Dissert., Berlin 1896.
59. J. M. Hurewitsch: Über die Lösungs- und Dissoziationswärme einiger organischer Säuren. Inaug.-Dissert., Berlin 1896.
60. A. Bott: Über das 4-Phenyl-thiosemicarbazid. Inaug.-Dissert., Berlin 1896.
61. B. von Schneider: Über die Schmelzpunkte einiger organischer Verbindungen. Ph. Ch. 19, 155—158.
1897. 62. Th. Posner: Über den *o*-Cyan-benzaldehyd. B. 30, 1693—1700.
63. Ellen P. Cook: Über die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wäßrigen Lösungen. B. 30, 294—297.
1898. 64. E. Rimbach: Über die Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. B. 30, 3073—3089.
1904. 65. Ina. A. Milroy: Über den Einfluß inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glykose. Ph. Ch. 50, 443—464.



H. L. Knap, Milwaukee & P. C. Smith & Co., N.Y.

J. D. Holz

JULIUS HOLTZ.

Am 8. Juni d. J. ist der Mann, der seit einem Menschenalter das Schatzmeisteramt unserer Gesellschaft in seltener Pflichttreue verwaltet hat, Kommerzienrat Dr. med. h. c. Julius Holtz, aus dem Leben geschieden. Ein an Arbeit und Erfolgen reiches Dasein ist damit zum Abschluß gekommen. Über den äußeren Lebensgang dieses Mannes hat er selbst bei früherer Gelegenheit Mitteilungen gemacht, denen wir im Nachstehenden folgen:

»Julius Friedrich Holtz, geb. den 2. September 1836 in Prenzlau, Sohn des Apothekenbesizers und Senators Johann Friedrich Holtz, erhielt die Gymnasialbildung in seiner Vaterstadt, die Lehrlingsausbildung zum Apothekerstande in der Bolleschen Apotheke in Angermünde, konditionierte in Havelberg und Berlin, wo er danach den pharmazeutischen Studien unter Mitscherlich, Rose, Dove, Magnus, Sonnenschein, Braun und Berg oblag, machte 1859 das Staatsexamen als Apotheker I. Kl., besuchte darauf im Winter 1859/60 die Ecole de pharmacie in Paris, genügte vom 1. April 1860 bis dahin 1861 seiner Militärpflicht als Apotheker in Berlin und arbeitete daneben zwei Semester im Sonnenschein'schen Laboratorium.

Vom 1. April bis 1. Oktober 1861 verwaltete er die Polnische Apotheke in Berlin und kaufte sodann die Königl. Hofapotheke in Charlottenburg, die er 1871 verkaufte, um nun mit seinem Freunde Schering die heute weltbekannte chemische Fabrik auf Aktien vormals E. Schering zu begründen. Bis 1874 war er Mitglied des Aufsichtsrats, von da ab Mitglied des Vorstands dieser Gesellschaft, dem er bis 1895 angehörte, von da ab wieder Mitglied ihres Aufsichtsrats.

Im Jahre 1880 wurde er zum Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft erwählt, im Jahre 1881 zum Präsidenten des von ihm mitbegründeten Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie und im Jahre 1885 zum Vorsitzenden der Berufs-

genossenschaft der chemischen Industrie, welche ersten beiden Ämter er bis kurz vor seinem Tode verwaltet hat.

Was dieser Mann auf chemisch-technischem Gebiete geleistet hat, welche Anerkennungen und Auszeichnungen er dafür gefunden, ist in den in der »Chemischen Industrie« und der »Chemiker-Zeitung« veröffentlichten, von O. N. Witt bezw. Lépsius verfaßten Nekrologen dargelegt und von seinen Fachgenossen insbesondere von den Trägern des industriellen Unternehmens, dessen Entwicklung er zu seiner Lebensaufgabe gemacht hatte, gebührend gewürdigt worden. Es soll deshalb im einzelnen hier nicht nochmals aufgezählt werden, zumal es verschwindet gegen das, was er unserer Gesellschaft und damit indirekt auch unserer Wissenschaft durch sein unermüdliches und erfolgreiches Eintreten für die Begründung und Errichtung des Hofmann-Hauses erwiesen hat.

Wer die Zeiten miterlebt hat, wo die Deutsche Chemische Gesellschaft eines eigenen Heims entbehrte, wo sie von Ort zu Ort ziehen mußte, um Unterkunft für ihre Sitzungen zu suchen, und es nur dem guten Willen der Laborationsvorstände zu danken war, wenn diese ihre Hörsäle dazu hergaben; wer die vielen damit für Geber und Nehmer verbundenen Unbequemlichkeiten und Schwierigkeiten am eigenen Fleisch erlebt hat, wird des Verstorbenen allezeit dankbar gedenken. Denn in der Tat nur seine märkische Zähigkeit, verbunden mit der gewinnenden Persönlichkeit, die ihm eigen, waren es, die die Verwirklichung des kostspieligen Planes ermöglicht und zu einem guten Ende geführt haben.

In der Ansprache, welche er anläßlich der Einweihung des Hofmann-Hauses im Jahre 1906 über dessen Geschichte gehalten hat, ist von dieser aufopfernden Tätigkeit wenig die Rede gewesen. Wer aber die Akten studiert, und insbesondere die im Jahre 1896 darüber mit seinem Freunde Dr. von Martius geführte Korrespondenz, der nächst ihm wohl das meiste dabei geleistet hat, dem wird es klar, welch Aufwand von Mühe und Arbeit nötig war, damit das Ziel erreicht wurde. Viele Seiten lange, eigenhändig von ihm geschriebene Briefe finden sich in diesen Akten. »Unsere Hofmannhaussache läßt mir keine Ruhe. Ich bin fest überzeugt, daß wir sie nur zum Ziele führen können, wenn wir jetzt dem Vorstande mit einer vollendeten Tatsache kommen«, so schreibt er an Freund Martius, als er den Ankauf des Grundstücks betrieb. Nachdem dieser trotz lebhafter Opposition doch schließlich durchgesetzt war, und man nun die Sammlungen mit neuem Eifer wieder aufnehmen konnte, richtete er wohl an zweihundert eigenhändig geschriebene Briefe an seine Freunde, um sie zu neuen Opfern zu bewegen.

Wohl waren nach dem ersten Aufruf recht ansehnliche Mittel gezeichnet worden, aber sie reichten doch nicht entfernt aus, um das, was inzwischen als das Erstrebenswerteste sich ergeben hatte, der Bau eines eigenen Heims für die Gesellschaft, zu verwirklichen. Die Werbetätigkeit mußte von neuem beginnen, und da war es Dr. Holtz, der keine Gelegenheit vorübergehen ließ, um mit List und allen Künsten der Überredung die Taschen seiner Fachgenossen aufs neue zu öffnen. Insbesondere waren es die engen freundschaftlichen Beziehungen zu den Vertretern der chemischen Industrie, die er sich als langjähriger Vorsitzender des Vereins zur Wahrung der Interessen des Chemikerstandes und der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie erworben hatte, die ihm hierbei sehr zu Hilfe kamen. Er ließ keine Tagung dieser Körperschaften vorübergehen, ohne eine Mahnung zu weiteren Gaben an die Versammelten zu richten. Dasselbe geschah bei den Naturforscherversammlungen, an denen sich Dr. Holtz viele Jahre hindurch regelmäßig beteiligte, sowie bei Gelegenheit des über den Ausfall der Sammlungen der Chemischen Gesellschaft alljährlich erstatteten Berichts. Selbst auf die Gefahr hin, damit lästig zu fallen, suchte er das Interesse dafür immer aufs neue wachzurufen. Sein Enthusiasmus für die Sache fand stets Nahrung in der Liebe und Anhänglichkeit, die er dem Andenken Hofmanns zollte. Mit herzwegewinnender Innigkeit hing er an diesem herrlichen Manne, der wohl nächst Bismarck am höchsten den Gegenstand seiner Verehrung bildete und nach vielen Richtungen bestimmend und veredelnd auf seinen inneren Menschen gewirkt hat. Er war sich des läuternden und erzieherischen Wertes dieses Umgangs mit Hofmann stets bewußt und machte kein Hehl daraus, daß er dem Einfluß dieses Mannes unendlich viel zu danken gehabt hat. Für uns Alte, die wir als ehemalige Schüler und Assistenten Hofmanns etwas Ähnliches an uns erfahren hatten, war es ein Genuß, ihn darüber sprechen zu hören. In Tönen hinreißender Begeisterung wußte er Hofmanns Unterhaltungsgabe und bezaubernde Liebenswürdigkeit zu preisen und von den genußreichen Stunden zu erzählen, die er in Berlin und auf gemeinsamen Reisen mit ihm verlebt hatte.

Nur dieser Art von Vasallentreue entsprang es, daß unser Freund nicht ruhte und rastete, bis das dem Andenken Hofmanns geweihte Unternehmen verwirklicht war. Was ihn bewegte, wußte er andern einzuflößen, und selbst der bekannte »Mann mit zugeknöpften Taschen« vermochte nur in den seltensten Fällen seinem Andringen zu enttrinnen. Wohl mag dieser und jener seine Stirn in Falten gezogen haben, wenn immer wieder neue Gaben von ihm geheischt wurden, wohl mögen selbst die von Holtz aufgestellten Berechnungen

bei Gründung der Hofmannhaus-Gesellschaft manchen der Beteiligten bedenklich erschienen sein, die weit überwiegende Mehrheit erbaute sich an dem damit bekundeten schönen Idealismus und gab, was von ihr verlangt wurde. Die beispiellose Volkstümlichkeit, deren sich Holtz vermöge seiner geselligen Vorzüge in allen Kreisen der chemischen Industrie erfreute, ist ihm gewiß bei diesen Erfolgen sehr zu statten gekommen, mehr aber noch die Eigenschaften seines Herzens und Charakters, deren Wert mehr und mehr anerkannt wurde.

Wer ihm nur beim Becher seine Schnurren erzählen hörte, mochte vielleicht an der Echtheit seiner Gesinnung zweifeln; wer ihm aber näher getreten und seiner Freundschaft teilhaftig geworden war oder seine Hilfsbereitschaft, seine Selbstlosigkeit und sein Wirken im Stillen kennen gelernt hatte, wußte daß ihm ein goldenes Herz inne- wohnte.

Mit vollem Rechte durfte der Geistliche, der in der Abschiedsstunde am Sarge das Wesen des Verstorbenen den Trauernden noch einmal lebendig vor Augen führte, gerade diese Seite der charaktervollen, in sich geschlossenen Persönlichkeit des Dahingeshiedenen besonders betonen. »Im Kreise seiner zahllosen Freunde werden seine Herzensgüte und Offenheit, seine stete Bereitschaft und schöne Art zu helfen, sein gerader und gerechter Sinn, seine anhängliche Treue unvergeßlich bleiben. Wir verlieren viel, aber sein Bild und Gedächtnis kann uns der Tod nicht rauben, wir schließen es ein in unsere dankbaren liebenden Herzen.«

Wannsee, im Oktober 1911.

G. Kraemer.

Sitzung vom 27. November 1911.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Nachdem das Protokoll der letzten Sitzung genehmigt ist, verliest der Schriftführer den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 18. November 1911.

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei die HHrn.:

Baurath, Dr. H., Adlershof bei Berlin.

Hüttner, Dr. C., Charlottenburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Mascareñas, Dr. Eug., Barcelona, Universität (durch E. Vitoria und B. Lepsius);

Traun, O., i. Fa. Dr. Heinr. Traun & Söhne, Meyerstr. 59, Hamburg (durch B. Lepsius und H. Jost);

Raab, Rud., Henkerstr. 28, Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);

Przewalsky, Eug., Lab. f. organ. und analyt. Chemie der Kaiserl. Univer. Moskau (durch J. Gutt und N. Schlesinger);

Rochter, Dipl.-Ing. C., Prinz Nachf., Lechhausen-Augsburg	} (durch G. Schultz und H. Jacob);
Hofmann, Lothar, Amalienstr. 29 III, München	

Oeltingen, W. F. von, Böttinger- str. 1 I,	} Göttingen (durch O. Wallach und W. Borsche);
Challenger, Fr., Bergstr. 9,	

Daege, Heinr. M., Schillerstr. 51, Ludwigshafen a. Rh. (durch A. Knoll und R. Tambach);

Fuß, Dipl.-Ing. A., Pestalozzistr. 88, Charlottenburg (durch O. N. Witt und C. v. Girsewald);

- Grün, Hans, Helmholtzstr. 18, Oberschöneweide b. Berlin
(durch H. Großmann und H. Jost);
- John, Hans, Stindestr. 4 part., Steglitz b. Berlin (durch O.
N. Witt und F. Ullmann);
- Kopetschni, Dr. E., Schlüterstr. 9, Charlotten-
burg
- Witt, Dipl.-Ing. Felix, Ebereschen-Allee 10,
Westend b. Berlin (durch
Otto N.
Witt und
C. von
Girse-
wald);
- Liebreich, Dr. E., Kronprinzen-Ufer 30, Berlin
- Schoeller, Dipl.-Ing. A., Bismarckstr. 13,
Charlottenburg
- Allwörden, Dipl.-Ing. Klaus von, Weimarer-
str. 6 III, Charlottenburg
- Constandacki, A., Savignyplatz 13, Char-
lottenburg
- Bekk, Jul., Uhlandstr. 178 I, Charlottenburg
- Hess, Dr. med. Leo, Albertgasse 49, } Wien VIII (durch
Kolm, cand. med. Rich., Dittes- } E. Lippmann und
gasse 42, } J. Mauthner);
- Domcke, Emil, Brunnenstr. 171, Berlin
- Poindexter, Rob., Helmstedterstr. 23, Wil- } (durch
mersdorf } E. Fischer
und
Paquin, Max, Altonaerstr. 12, Berlin } O. Diels);
- Essers, Walter, Leonardtstr. 9, Charlottenburg
- Landau, Alex., Eidgenöss. Chemiegebäude, Zürich (durch
E. Bamberger und R. Willstätter);
- Dorsman, J., Gerrit-Doustraat } Leiden (durch A. P. N.
57, } Franchimont und P. J.
Montagne);
- Schweizer, A., Wreewijkstraat 2,
- Meyer, Justus, Kirchweg 1a, Göttingen (durch O. Wal-
lach und A. Kötz);
- Benthaus, Dr. phil. W., Isabellenhütte, Dillenburg (durch
O. Wallach und E. Wilke-Dörfurt);
- Konschin, A., Elisenstr. 103 I,
Hafiz, A., Windmühlenweg 3 I,
Retinger, Jul., Gellerstr. 2 p.,
Dabelow, Martin, Hohenzollernstr. 2 I,
Gajewski, Dr. E., Liebigstr. 18,
Schaefer, Dr. K., Johannis-Allee 9,
Niggemann, H., Roßplatz 20,
Christensen, Prof. A., Pharmazeut. Lehranstalt, Kopenhagen
(durch E. Koeford und J. Petersen);

- Hene, Emil, Weimarerstr. 14, } Charlottenburg (durch
 Stecher, Dipl.-Ing. E., March- } Fr. Fischer und
 str. 21 } R. Lepsius);
- Böhm, Ing.-Chem. P., Mariahilferstr. 97, } Wien (durch
 Winkler, Ing.-Chem. L., Schönborn- } S. Fränkel und
 gasse 2, } H. Jost);
- Kurtz, P., Nauclerstr. 18, Tübingen (durch C. Bülow und
 R. Weinland);
- Dionneau, Prof. René, 3 Rue Rabelais, Angers (Maine-
 et-Loire) (durch E. Fourneau und A. Valeur);
- Schmidt, Erich, Stephanstr. 3, Berlin
 Meyer, Arthur, Wielandstr. 4, Char- } (durch
 lottenburg } H. Leuchs
 Willfroth, E., Dahlmannstr. 31, Char- } und J.
 lottenburg } Houben);
- Levin, K., Hohenzollernstr. 7, Berlin
 Leuchs, Rob., Schumannstr. 2 I, Berlin } (durch
 Ascher, Rich., Kantstr. 80, Charlottenburg } H. Leuchs
 Silbermann, B., Windscheidstr. 25 I, Char- } und R.
 lottenburg } Pschorr);
- Pasternack, R., Bismarckstr. 7, } Jena (durch
 Felle, E., Neugasse 13, } L. Knorr
 Lohmann, Wilh., Nonnenplan 10, } und
 Kaufmann, Hans, Karl-Alexander-Platz 1, } P. Rabe);
- Setz, C. F., St. Joseph Leads Co., Herculaneum, Mo.,
 U. S. A. (durch Ch. L. Parsons und B. Lepsius).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

2066. Dittrich, M., Chemische Experimentierübungen für Studierende und
 Lehrer, Heidelberg 1911.
2067. Großmann, H., Die Stickstofffrage und ihre Bedeutung für die
 deutsche Volkswirtschaft, Berlin 1911.

Der Vorsitzende:

C. Liebermann.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Auszug aus dem
Protokoll der Vorstandssitzung
 vom 18. November 1911.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, A. Bannow, M. Delbrück, S. Gabriel, W. Hempel, K. A. Hofmann, L. Knorr, B. Lepsius, W. Marckwald, C. A. v. Martius, F. Mylius, F. Oppenheim, R. Pschorr, W. Will, ferner Hr. W. Kerp als Berichterstatter bei Nr. 70, sowie der Leiter der Abteilung für chemische Sammel-literatur Hr. P. Jacobson und der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

70. Hr. W. Kerp erstattet Bericht über die Tätigkeit des »Deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht« in den Jahren 1910/11 (vergl. Ber. **43**, 276 [1910]) und überreicht im Anschlusse daran für die Bibliothek der Gesellschaft eine Reihe von Druckschriften.

Der Vorstand dankt Hrn. W. Kerp für seinen eingehenden Bericht und für die Geschenke an die Bibliothek und bittet ihn, die Deutsche Chemische Gesellschaft weiter in dem Ausschuß vertreten zu wollen. Hr. Kerp erklärt sich hierzu bereit, soweit es ihm seine berufliche Tätigkeit gestattet.

71. Vom Bureau der »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« (vergl. Ber. **44**, 1191 [1911]) ist unter dem 3. November d. Js. ein Schreiben an den Vorstand gerichtet worden, in welchem unter Hinweis auf die Pariser Verhandlungen vom 25. und 26. April d. Js. der Vorstand gebeten wird, drei Kommissionen der Deutschen Chemischen Gesellschaft zum Studium der folgenden Fragen:

- a) Nomenclature de la chimie minérale,
- b) » » » » organique,

c) Unification des modes de notation des constantes physiques einzusetzen. Durch die Arbeit dieser Kommissionen sollen Grundlagen für die Methode gegeben werden, nach welcher die internationale Behandlung jener Probleme weiterhin geschehen soll; der »Conseil de l'Association« würde dann in seiner nächsten, im April 1912 zu Berlin stattfindenden Tagung auf Grund der Vorschläge, die ihm von den Kommissionen der verschiedenen Gesellschaften übermittelt werden, ein Arbeitsprogramm aufzustellen haben.

Der Vorstand wählt die folgenden Kommissionen, die mit dem Recht der Kooptation ausgestattet werden, und deren Arbeiten von

dem jeweils an erster Stelle genannten Mitglied eingeleitet werden sollen:

- a) für *anorganisch-chemische Nomenklatur*: Hr. G. Tammann (Göttingen), Hr. K. A. Hofmann (Charlottenburg), Hr. A. Rosenheim (Berlin);
- b) für *organisch-chemische Nomenklatur*: Hr. P. Jacobson (Berlin), Hr. C. Graebe (Frankfurt a. M.), Hr. R. Pschorr (Berlin);
- c) für *Bezeichnungsweise physikalischer Konstanten*: Hr. M. Le Blanc (Leipzig), Hr. M. Bodenstein (Hannover), Hr. J. Wagner (Leipzig).

Auszug aus Nr. 72. Der Vorstand genehmigt einen Vertrag, nach welchem Hr. L. Mai (Wilmsdorf-Berlin) als Patentberichterstatter für »Chemisches Zentralblatt« und »Beilsteins Handbuch der organischen Chemie« an Stelle des verstorbenen Hrn. U. Sachse angesetzt werden soll.

Auszug aus Nr. 75. Der Vorstand ermächtigt das Präsidium, mit der Buchhandlung R. Friedländer & Sohn über die Herausgabe des III. General-Registers des »Chemischen Zentralblatts« einen Vertrag auf der Grundlage der für die beiden früheren Generalregister geltenden Kommissionsverlagsverträge abzuschließen.

Auszug aus Nr. 76. Auf Antrag des Redakteurs der »Berichte«, Hrn. R. Pschorr, beschließt der Vorstand:

- a) vom Jahrgang 1912 ab den buchhändlerischen Verkaufspreis der »Berichte« von 50 Mk. auf 60 Mk. pro Exemplar zu erhöhen*),
- b) die Sonderabdrücke aus den »Berichten« vom Jahrgang 1912 ab wieder in der bis Ende des Jahres 1910 üblich gewesenen Form herzustellen,
- c) an Stelle des bisher für die »Berichte« benutzten reinen Hadern-Papiers ein solches aus $\frac{1}{2}$ Hadern und $\frac{1}{2}$ Cellulose einzuführen, welches sich für Druck und Abbildungen besser eignet als das jetzige, und billiger ist. Das in Aussicht genommene Papier ist von Hrn. O. N. Witt untersucht und als besonders geeignet empfohlen worden,
- d) die »Berichte«-Hefte vom Jahrgang 1912 ab in beschnittener Form zu liefern.

Die durch diese Maßnahmen bedingten Mehrkosten werden auf 2500 Mk. geschätzt.

*) Dieses ist veranlaßt durch die Erhöhung des Buchdruckertarifs.

77. Der Vorstand setzt den Gesamtumfang, welchen der Jahrgang 1912 der »Berichte« höchstens annehmen soll, auf 300 Bogen fest.

Auszug aus Nr. 78. Der Vorstand erklärt, daß er sich die Entscheidung darüber vorbehält, in welchen Fällen Nekrologe in den »Berichten« erscheinen sollen.

80. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1912 sollen an folgenden Tagen stattfinden:

im Januar	. .	am 15. und 29.
» Februar	. .	» 12. » 26.
» März	. . .	» 11. » 25.
» April	. . .	» — » 22.
» Mai	. . .	» 13. » —
» Juni	. . .	» 10. » 24.
» Juli	. . .	» 8. » 22.
» Oktober	. .	» 14. » 28.
» November	. .	» 11. » 25.
» Dezember	. .	» 9. » —

Das erste Heft des »Berichte«-Jahrgangs 1912 soll am 25. Januar 1912 ausgegeben werden.

Auszug aus Nr. 82. Der Vorstand beschließt, die Zinsen des Vermächtnisses von J. F. Holtz (vergl. Ber. 44, 2275 [1911]) 3 Jahre hindurch zur Ausfüllung von Lücken bei den Zeitschriften-Beständen der Bibliothek zu verwenden.

85. Als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft im »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« für das Jahr 1912 werden die HHrn. W. Marckwald und R. Pschorr vom Vorstand wiedergewählt.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Bannow.

Mitteilungen.

452. Fritz Ephraim und Rebecca Stein: Über Thio-phosphate und Thiophosphite.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Tetrathiosphosphate¹⁾ der Alkalien und Erdalkalien sind, mit Ausnahme der Natriumverbindung²⁾, $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, nicht bekannt³⁾. Ihre Darstellung scheiterte bisher daran, daß sie durch Einwirkung des Lösungswassers eine Art von Hydrolyse erleiden und dabei ihren Schwefelgehalt ganz oder teilweise gegen Sauerstoff eintauschen. Fraglich kann aber der Mechanismus dieser Hydrolyse sein. Es können nämlich entweder die in der Lösung zweifellos vorhandenen Ionen PS_4^{4-} dieser Hydrolyse unterworfen sein, oder die undissoziierten Moleküle können sie erleiden. Daß letztere Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht, wenigstens in überwiegender Weise, ist deshalb wahrscheinlich, weil gerade die nicht dissoziierenden Thioverbindungen am leichtesten den Schwefel gegen Sauerstoff eintauschen. Während Salze der Thiophosphorsäure mit starken Basen wohl erhältlich sind, lassen sich diejenigen mit schwachen Basen aus wäßriger Lösung nicht gewinnen, ebensowenig wie die freie Säure, die zweifellos nur geringe Ionendissoziation zeigt.

¹⁾ Verbindungen dieser Art wurden in der Literatur bisher meist als Sulfosalze bezeichnet. Da aber nach der üblichen Nomenklatur unter Sulfosäuren Verbindungen mit der Gruppe SO_3H verstanden werden, so ist eine Phosphorsäure, deren Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, wohl besser als Thiophosphorsäure zu bezeichnen, wie ja auch üblicher Weise unter Thio-schwefelsäure eine Schwefelsäure verstanden wird, deren Sauerstoff teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Einige Schwierigkeit bietet nur die Nomenklatur solcher Phosphorsäuren, deren Sauerstoff nur teilweise durch Schwefel ersetzt ist, wie H_3PSO_3 oder $\text{H}_3\text{PS}_2\text{O}_2$. Diese früher als Trioxy-monosulfophosphorsäure bzw. Dioxy-disulfo-phosphorsäure bezeichneten Verbindungen werden wohl am besten Monothio- und Dithio-phosphorsäure genannt. Ferner empfiehlt es sich in den meisten Fällen, den zweiwertig gebundenen Schwefel auch noch von dem in Form von Sulfhydrylgruppen vorhandenen zu unterscheiden, und zwar — dem schon bei anderen Säure-Gruppen und auch in den Berichte-Registern befolgten Gebrauche entsprechend — durch Anwendung der Präfixe Thion- und Thiol-. So ergeben sich vollkommen eindeutige Bezeichnungen wie: S:P(OH)_3 = Thionphosphorsäure, O:P(SH)(OH)_2 = Thiol-phosphorsäure, $\text{O:P(SH)}_2(\text{OH})$ = Dithiol-phosphorsäure, S:P(SH)(OH)_2 = Thion-thiol-phosphorsäure usw. Ephraim.

²⁾ Glatzel, Z. a. Ch. 44, 65 [1905].

³⁾ Der in der Literatur als K_3PS_4 beschriebene Körper entspricht zweifellos dieser Zusammensetzung nicht.

Nun wäre es aber nicht einzusehen, weshalb das Ion PS_4^{3-} widerstandsfähiger gegen die Wasserwirkung sein soll als das ungespaltene Molekül, wenn man nicht die Annahme machen könnte, daß eine Verbindung R_3PS_4 noch in anderer Weise zerfallen kann als in die Ionen. In der Tat zerfallen freie Säuren, wie Thio-arsen- oder Thio-antimonsäure sehr leicht unter Spaltung in Schwefelwasserstoff und Metallsulfid, und es dürfte wohl kein Zweifel sein, daß auch ihre Salze neben der Ionenspaltung eine solche in die beiden Sulfide erleiden, sich also in dieser Beziehung nur graduell von der freien Säure unterscheiden. Wenn nun bei den Thiophosphaten der Zerfall nicht nur in der Ionenrichtung, sondern auch in der »Nebenvaleanzrichtung« vor sich geht, so entsteht hierbei P_2S_5 . Natriumthiophosphat z. B. wird in wäßriger Lösung auch einen Gleichgewichtszustand im Sinne von $2\text{Na}_3\text{PS}_3 \rightleftharpoons 3\text{Na}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5$ besitzen. Phosphorpentasulfid wird aber von Wasser bekanntlich leicht unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zersetzt, also muß auch das Thiosalz mit Wasser zerfallen, da sich ja die anfangs vielleicht nur geringe Menge Pentasulfid nach der Zersetzung wieder ergänzt.

Wünscht man also die Zersetzung der Thiophosphate zu vermeiden, so muß man danach streben, die Nebenvaleanz-Spaltung einzuschränken, während die Stärke der Ionenspaltung ziemlich gleichgültig ist. Allerdings werden sich beide Spaltungen meist in gleichem Sinne ändern, so daß ein Mittel, das die eine zurückdrängt, auch der anderen hinderlich ist¹⁾. Im Sinne des Massenwirkungs-Gesetzes wird man der Spaltung am besten begegnen, wenn man in recht konzentrierter Lösung und bei großem Überschuß des Metallsulfids arbeitet. Auf diesem Wege haben bereits Ephraim und Majler²⁾ hoch sulfurierte Phosphate der Erdalkalien darstellen können und die bis dahin noch unbekannten Trithio-phosphate, $\text{R}_3\text{PS}_3\text{O}$, gewonnen. Nunmehr aber arbeiteten wir Methoden aus, nach denen sogar Tetra-thio-phosphate, R_3PS_4 , erhältlich sind und beschrieben z. B. diejenigen des Kaliums, Ammoniums und Bariums. Wir begnügen uns zunächst mit der rein präparativen Beschreibung, ohne vorläufig eine Untersuchung der Gleichgewichte der Lösungen vorgenommen zu haben, die vielleicht über das Verhältnis von Ionen-Spaltung zu Nebenvaleanz-Spaltung Aufschlüsse geben würde.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die anderen Sulfide des Phosphors, P_4S_6 und P_4S_7 , in gleicher Richtung untersucht. Arbeiten über ihr Verhalten gegen Metallsulfide in wäßriger Lösung liegen

¹⁾ Wedekind und Paschke (B. 44, 1406 [1911]) haben kürzlich auf den Einfluß der beiden Dissoziationsarten bei der Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze hingewiesen.

²⁾ Ephraim und Majler, B. 43, 285 [1910].

bisher noch nicht vor, ausgenommen eine ganz kurze Bemerkung von Berzelius. Das Resultat dieser Untersuchung war ein recht überraschendes. Aus beiden Phosphorsulfiden ließen sich nämlich mit Natriumsulfid Verbindungen von der Formel $\text{Na}_3\text{PS}_3, \text{aq}$ gewinnen, die allem Anschein nach identisch sind, obwohl der Krystallwassergehalt differiert. Ebenso lieferte Bariumsulfid analoge Umsetzungsprodukte mit P_4S_3 und P_4S_7 . Die Verbindungen sind bestimmt keine Thiophosphate, denn ihre angesäuerte Lösung besitzt nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffs starkes Reduktionsvermögen für Permanganat. Aber wir tragen noch Bedenken, sie als Thiophosphite, Na_3PS_3 bzw. $\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2$ anzusprechen. Denn nach der Koordinationslehre soll die phosphorige Säure, also auch die Thiophosphorige Säure, unbedingt zweibasisch sein, während hier bei einer sehr großen Reihe von Darstellungen und aus zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien, nämlich aus P_4S_3 und aus P_4S_7 , stets ein dreibasisches Salz entstand. Allerdings lassen die Esterbildungen aus Salzen niederer Säuren mit Jodmethyl ja gleichfalls Zweifel an der Konstanz der Konstitution dieser Salze, so daß, ehe eine bessere Erklärung gefunden ist, die Annahme tertiärer Thiophosphite wohl gemacht werden darf. Wir wollen versuchen, auf experimentellem Wege weitere Aufklärungen über die Natur dieser Verbindungen zu schaffen. Vorläufig ist es z. B. noch ungewiß, ob die Verbindung Na_3PS_3 bei der Darstellung aus P_4S_3 das Hauptprodukt bildet oder nur einer Nebenreaktion zu verdanken ist. Es entwickeln sich nämlich bei der Reaktion auch reichliche Mengen von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff, und eine einigermaßen quantitative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist unmöglich, weil zur Vermeidung von Zersetzung große Mengen von Natriumsulfid zuzusetzen sind, die sich dann nicht mehr herausschaffen lassen. Es wurde übrigens bei den Thiophosphiten auch die Bildung eines nur teilweise geschwefelten Salzes konstatiert, nämlich der Verbindung $\text{Ba}_3(\text{PS}_{3/2}\text{O}_{1/2})_2$, ganz wie bei den Thiophosphaten.

Versuche.

A. Thiophosphate.

Kalium-tetrathiophosphat, $\text{K}_3\text{PS}_4, \text{H}_2\text{O}$.

100 g krystallisiertes Kaliumsulfid, $\text{K}_2\text{S}, 5\text{H}_2\text{O}$, dem von der Darstellung her noch soviel Mutterlauge anhaftete, als durch Absaugen an der Pumpe nicht entfernenbar war, wurden in einer Porzellanschale mit 7.5 g Phosphorpentasulfid verrieben und dann auf dem Drahtnetz vorsichtig über freier Flamme erhitzt. Während das Kaliumsulfid in seinem Krystallwasser schmilzt, reagiert es mit dem Schwefelphosphor, der sich ohne wesentliche Gasentwicklung in der

Schmelze auflöst. Noch bevor völliges Schmelzen eingetreten ist, setzt man allmählich 30 ccm Wasser hinzu. Dies begünstigt den Schmelzprozeß und vermag doch wegen der Anwesenheit des schon verflüssigten Kaliumsulfides das Phosphorsulfid nicht mehr unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die angegebene Menge reicht auch gerade hin, das Ausrystallisieren des überschüssigen Kaliumsulfids zu verhindern und das des Thiosalzes zu ermöglichen.

Ist die ganze Masse verflüssigt, so filtriert man durch einen Heißwassertrichter. Schon bei mäßigem Abkühlen erhält man schöne Kryställchen, die unter dem Mikroskop als quadratische Stäbchen erscheinen. Die Ausbeute beträgt nur 0.4 g, die Hauptmenge bleibt in Lösung und ist von dem Kaliumsulfid nicht mehr zu trennen. Auf Auswaschen der Substanz mußte infolge ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser verzichtet werden; sie wurde nur auf Ton und zwischen Filtrierpapier abgepreßt.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Reaktionen sind natürlich analog denen des Natriumsalzes. Die Krystalle sind an der Luft verhältnismäßig recht haltbar; sie konnten im Exsiccator über Schwefelsäure wochenlang unverändert aufbewahrt werden, nur verloren sie einen Teil des Krystallwassers. Man kann sie auch bei 90° ziemlich unverändert entwässern.

0.6170 g Sbst.: 1.9926 g BaSO₄, 0.2214 g Mg₂P₂O₇. — 1.2340 g Sbst.: 1.0846 g K₂SO₄.

K₃PS₄, H₂O. Ber. K 39.79, S 43.54, P 10.54.

Gef. » 39.72, » 44.05, » 9.95.

Eine Analyse einer Substanzprobe, die längere Zeit über Schwefelsäure gelegen hatte, ergab durchweg etwas höhere Zahlen, da ungefähr ein Drittel des Krystallwassers entwichen war:

0.1475 g Sbst.: 0.1322 g K₂SO₄. — 1.2898 g Sbst.: 0.4900 g Mg₂P₂O₇. — 0.0738 g Sbst.: 0.2402 g BaSO₄.

Gef. K 40.22, S 44.74, P 10.87.

Ammonium-tetrathiosphosphat, (NH₄)₃PS₄.

Unter Kühlung mit Eiswasser sättigt man wäßriges Ammoniak abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und mit Ammoniakgas. Ist die Lösung möglichst konzentriert, so setzt man so viel Phosphorpentasulfid hinzu, daß die vorhandene Ammoniumsulfid-Menge ungefähr der dreifachen der theoretisch nötigen entspricht. Nunmehr erwärmt man langsam und nur gelinde, wobei leicht Lösung eintritt, filtriert event. einen Rückstand ab und läßt erkalten. Die tief braun gefärbte Lösung beginnt innerhalb einer halben Stunde zu krystallisieren. Es scheiden sich bei Zimmertemperatur zuerst dünne, rhombische Kry-

stallblättchen aus, die starken Glanz besitzen und sehr schön die Farben dünner Blättchen zeigen. Bei weiterem Stehen werden die Krystalle dicker, prismenförmig und haften sehr fest an den Gefäßwänden.

Die Ausbeute ist besser als die des Kaliumsalzes. Der Körper ist sehr luftbeständig: er kann an der Luft getrocknet werden, ohne Ammoniak zu verlieren.

0.3840 g Sbst.: 0.2040 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1.6900 g BaSO_4 . — 0.1468 g Sbst.: 20.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. H}_2\text{SO}_4$.

$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_4$. Ber. NH_3 23.95, S 60.09, P 14.56.

Gef. » 23.63, » 60.46, » 14.79.

Barium-tetrathio-phosphat, $\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2, \text{aq.}$

35 g krystallisiertes Bariumhydroxyd werden in 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und bei gelinder Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Ein Rückstand wird abfiltriert und nach dem Erkalten 10 g feingepulvertes Natriumtetrathio-phosphat, $\text{Na}_3\text{PS}_4, 8\text{H}_2\text{O}$, hinzugesetzt. Dieses verwandelt sich sofort. Es entsteht eine weiße, anfangs käsig-e Masse, die bald sehr voluminös wird. Um gleichmäßige Umsetzung zu erzielen, wurde andauernd geschüttelt.

Die Verbindung besteht aus feinen, mikroskopischen Nadeln. Sie ist an der Luft nicht so beständig wie die Alkalisalze, sondern färbt sich beim Trocknen auf Ton allmählich von den Rändern aus gelb. Es wurde daher auf völlige Trocknung verzichtet, so daß der für die Analyse berechnete Wassergehalt sich nicht auf völlig trocknes Salz bezieht.

1.4772 g Sbst.: 0.3460 g BaSO_4 , $\frac{2}{5}$ des Filtrats: 0.2248 g BaSO_4 (Überschuß an S), 0.0428 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Ba}_3(\text{PS}_4)_2, 120\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 14.26, S 8.85, P 2.14.

Gef. » 13.78, » 8.42, » 2.00.

Strontium-trithio-phosphat, $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_3\text{O})_4, \text{aq.}$

65 g feingepulvertes, krystallisiertes Strontiumhydroxyd wurde in 250 ccm Wasser aufgeschlämmt und in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Ungelöstes Strontium-carbonat wurde abfiltriert, und nach dem Erkalten wurde in einen Teil der Lösung so lange Natriumtetrathio-phosphat eingetragen, als sich dies noch leicht löste. Es trat hier nicht wie beim Bariumsalz sofortige Abscheidung ein. Erst auf Zusatz von Alkohol begann Krystallisation, wobei es gleichgültig war, ob der Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt war oder nicht. Das ausfallende weiße Krystallpulver zeigte unter dem Mikroskop vollkommen einheitliche Nadelchen. Seine Eigenschaften waren von denen des Bariumsalzes nicht sehr verschieden, daher wurde gleichfalls auf völlige Trocknung verzichtet.

Die Verbindung gehört zur Klasse der sogenannten Sesquiphosphate, die Filhol und Senderens¹⁾ entdeckt haben. Die Alkalisalze dieser Gruppe entstehen bekanntlich bei der Krystallisation von Alkalilösungen, die mit Phosphorsäure gegen Lackmus gerade neutralisiert worden sind. Bei den Erdalkalimetallen war ein Repräsentant dieser Sättigungsstufe noch nicht bekannt.

1.3381 g Subst.: 0.3906 g SrSO_4 . — $\frac{2}{5}$ des Filtrats: 0.6480 g BaSO_4 (Überschuß an S), 0.1185 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Gef. Sr 13.92, S 20.17, P 6.17.

Mol.-Quotienten: » 0.159, » 0.596, » 0.199.

Atomverhältnis: 3 : 12 : 4,

entsprechend der Formel $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_3\text{O})_4$.

Die Schwefelungsstufe der erhaltenen Verbindung kann schon bei sehr geringen Änderungen der Konzentration variieren. So wurde z. B. unter Verhältnissen, die den obigen sehr ähnlich waren, einmal ein Niederschlag erhalten, der ungefähr der Zusammensetzung $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_{3.5}\text{O}_{0.5})_4$ entsprach:

1.0035 g Subst.: 0.3008 g SrSO_4 . Je $\frac{2}{5}$ des Filtrats: 0.5060 g BaSO_4 , 0.0930 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Gef. Sr 14.30, S 22.54, P 6.22.

Mol.-Quotienten: » 0.164, » 0.704, » 0.210.

Atomverhältnis: 3 : 14 : 4,

entsprechend der Formel $\text{Sr}_3\text{H}_6(\text{PS}_{3.5}\text{O}_{0.5})_4$. Dieser Niederschlag entsprach in seiner Zusammensetzung also schon fast einem Tetrathio-phosphat.

Versuche zur Darstellung hochsulfurierter Calcium-thiophosphate blieben vorläufig erfolglos. Aluminium-thiophosphate konnten gleichfalls nicht erhalten werden.

B. Thiophosphite.

Natrium-trithiophosphit, Na_3PS_3 , aq.

a) Aus P_4S_7 . Die Reaktion zwischen Natriumsulfid und P_4S_7 unterscheidet sich bereits äußerlich von derjenigen mit P_2S_5 durch das Auftreten von brennbarem Phosphorwasserstoff. Es liegt hierin bereits ein Beweis dafür, daß nicht einzig eine Additionsreaktion vor sich geht. Die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs ist am besten zu vermeiden, wenn man das anzuwendende Natriumsulfid vollkommen von der Mutterlauge befreit und gut pulvert. Dann trägt man in kleinen Anteilen und unter Rühren $\frac{1}{8}$ seines Gewichts an P_4S_7 ein. Das Sulfid reagiert schnell und unter Erwärmung, die man durch Kühlen etwas dämpft; bald hat sich alles in eine dicke Flüssigkeit verwandelt, die durch einen nicht zu heiß gehaltenen Warm-

¹⁾ C. r. 93, 388 [1881].

wassertrichter filtriert und so von unangegriffenem Phosphorsulfid befreit wird. Aus dem Filtrat krystallisiert nach einigem Stehen das Thiophosphit in hübschen, flachen Rechtecken, die teilweise zu Büscheln vereinigt sind. Die Ausbeute ist nicht gerade gering, aber weit entfernt von der theoretischen, da ein großer Teil der Verbindung in der Mutterlauge bleibt und daraus nicht mehr rein erhalten werden kann.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, wahrscheinlich unter Zersetzung. Die Lösung entwickelt beim Ansäuern Schwefelwasserstoff und besitzt auch nach dessen Vertreibung durch Kochen noch starkes Reduktionsvermögen für Permanganat. Zur Titration läßt sich diese Eigenschaft leider nicht benutzen, da der Endpunkt der Reduktion nicht gut erkennbar ist.

0.4478 g Sbst.: 0.5090 g BaSO_4 , 0.1630 g Na_2SO_4 . — 0.8956 g Sbst.: 0.1600 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.3733 g Sbst.: 0.4150 g BaSO_4 , 0.1400 g Na_2SO_4 . — 0.7466 g Sbst.: 0.1440 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Na}_3\text{PS}_3, 23\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 11.31, S 15.74, P 5.08.
Gef. » 11.57, 12.15, » 15.62, 15.25, » 5.07, 5.35.

b) Aus P_4S_3 . 8 g P_4S_3 wurden mit 100 g krystallisiertem Natriumsulfid, dem Dreifachen der theoretisch nötigen Menge verrührt. Beim Einrühren färbt sich das Phosphorsulfid zuerst schön orange-gelb und löst sich dann, in der Kälte langsam, rascher bei gelindem Erwärmen, in dem spontan schmelzenden Natriumsulfid. Unter Erwärmen auf 30° führt man dann die Reaktion zu Ende und setzt allmählich 20 ccm Wasser hinzu. Die Umsetzung ist stets von einer Gasentwicklung begleitet, die aber bei niedriger Temperatur nur schwach ist. Das Gas, hauptsächlich Wasserstoff, riecht nach Phosphorwasserstoff, entzündet sich aber nicht an der Luft. Ist das Phosphorsulfid möglichst gelöst, so filtriert man die dickliche Flüssigkeit durch einen Heißwassertrichter. Das Filtrat gibt meist erst im Laufe von Stunden einen pulverigen Niederschlag, den man unter dem Mikroskop als aus kleinen, feinen Nadelchen bestehend erkennt.

Das Mitkrystallisieren von Natriumsulfid wird oft, aber nicht immer, bei den angegebenen Konzentrationen vermieden; tritt es ein, so ist das Salz nicht mehr zu reinigen. Daher tut man gut, bereits abzufiltrieren, wenn die Abscheidung noch nicht ganz beendet ist, da man sonst riskiert, die ganze Ausbeute einzubüßen. Oft allerdings unterbleibt das Ausfällen von Natriumsulfid noch lange Zeit. Die Ausbeute beträgt nur etwa 10% vom Gewicht des angewandten Phosphorsulfides. Die Hauptmenge verbleibt in der Mutterlauge.

Das an der Pumpe abfiltrierte, auf Ton getrocknete Salz ist an trockner Luft sehr haltbar, die Krystalle verlieren ihren Glasglanz nicht. Im Verhalten ähnelt die Verbindung durchaus der mit P_4S_7

dargestellten, der Wassergehalt war aber ein anderer und variierte auch bei verschiedenen Darstellungen.

Die durch die erste Analyse belegte Probe mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser war bald ankrystallisiert und abfiltriert worden, im Gegensatz zu der 7 Mol. Wasser enthaltenden Substanz, die erst nach langem Stehen krystallisierte und tagelang in der Mutterlange verblieb. Die geringen Abweichungen von der Theorie sind wohl zur Genüge durch die Unmöglichkeit erklärt, die Verbindung auszuwaschen.

1.0368 g Sbst.: 0.9140 g Na_2SO_4 . — 0.5184 g Sbst.: 0.2442 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 1.5434 g BaSO_4 . — 0.5184 g Sbst.: 0.4720 g Na_2SO_4 . — 0.7120 g Sbst.: 0.3421 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 2.0660 g BaSO_4 .

$\text{Na}_3\text{PS}_3, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 28.63, P 12.86, S 39.82.
Gef. » 28.54, 29.47, » 13.12, 13.38, » 40.89, 39.86.

0.1163 g Sbst.: 0.0762 g Na_2SO_4 . — 0.0989 g Sbst.: 0.2215 g BaSO_4 , 0.0331 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Na}_3\text{PS}_3, 7\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 21.41, P 9.62, S 29.86.
Gef. » 21.21, » 9.32, » 30.76.

Barium-trithiophosphit, $\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2, aq$.

Man digeriert eine konzentrierte, aber nicht ganz gesättigte Lösung von Bariumsulfid mit P_4S_7 , das sich allmählich ohne wesentliche Gasentwicklung, aber unter Entstehung eines sehr unangenehmen, Phosphorwasserstoff-ähnlichen Geruches darin löst. Das Bariumsulfid soll natürlich in beträchtlichem Überschuß sein. Ist dann das Phosphorsulfid möglichst in Lösung gebracht, so filtriert man ab und versetzt mit wenig Alkohol, worauf alsbald das Thiophosphit in guter Ausbeute ausfällt. Die Bariumsulfidlösung darf nicht allzu konzentriert sein, damit sie ihrerseits durch den Alkoholzusatz nicht gefällt wird.

Das Barium-trithiophosphit besteht aus weißen, mikroskopischen, äußerst feinen, rhombischen Prismen. Es ist, auf Ton getrocknet, verhältnismäßig sehr haltbar und veränderte sich bei wochenlangem Aufbewahren nicht merklich. Es zeigt, in verdünnter Säure gelöst, die gleichen Reaktionen wie das Natriumsalz, besonders auch nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs beim Kochen starkes Reduktionsvermögen für Permanganat.

Der Bariumgehalt wurde etwas zu niedrig gefunden. Es mag dies daran liegen, daß das Salz nicht ganz der tertiären Stufe entspricht, ähnlich, wie das oben beschriebene, ganz analog dargestellte Strontium-tetrathiophosphat. In Anbetracht des hohen Atomgewichts des Bariums macht eine geringe Differenz in der Zusammensetzung schon einen großen Analysenfehler. Ein Zweifel an der Zusammensetzung des durchaus einheitlich aussehenden Salzes ist aber trotz der gefundenen Differenz nicht zulässig, höchstens kann die Frage auftreten, ob man 7 oder 8 Atome Wasser darin annehmen soll.

$\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2, 7 \text{H}_2\text{O}$.	Ber. Ba 52.00, S 24.28,	P 7.83.
$\text{Ba}_3(\text{PS}_3)_2, 8 \text{H}_2\text{O}$.	» » 50.88, » 23.74,	» 7.65.
	Gef. » 50.26, » 25.26, 24.90, » 8.69, 8.70.	

Barium-oxy-thiophosphit, $\text{Ba}_3(\text{PS}_{5/6}\text{O}_{1/6})_2, 8 \text{H}_2\text{O}$.

50 ccm einer Bariumsulfid-Lösung, hergestellt durch Behandeln einer Mischung von 35 g krystallisiertem Bariumhydroxyd und 100 g Wasser mit Schwefelwasserstoff, werden mit 1 g P_4S_3 einige Zeit bei etwa 60° digeriert.

Das Phosphorsulfid geht hierbei allmählich in einen voluminösen Körper über. Wenn sich die letzten Reste zu langsam umwandeln, so kann man das Reaktionsprodukt durch Schlämmen ganz gut von dem viel leichter zu Boden sinkenden Phosphorsulfid trennen. Das Schlämmen ist so lange fortzusetzen, bis der Niederschlag bei schwachem Ansäuern mit Salzsäure restlos löslich ist. P_4S_3 würde nämlich hierbei ungelöst bleiben.

Das Umwandlungsprodukt besteht aus mikroskopischen, flachen Kryställchen, deren Form nicht gut erkennbar ist, die aber im abgeblendeten Licht stark flimmern. Die Verbindung ist an der Luft sehr beständig, man kann sie gut auf Ton über Schwefelsäure trocknen. Auswaschen ist natürlich nicht möglich. Auch dieses Salz besitzt nach dem Lösen in Säuren und Wegkochen des Schwefelwasserstoffs starke Reduktionskraft gegen Permanganat.

Die folgenden Analysen rühren von drei verschiedenen Darstellungen her, die Zusammensetzung ist also eine konstante.

0.9026 g Stbst.: 0.8272 g BaSO_4 ; $\frac{1}{5}$ des Filtrats gab noch 0.1072 g BaSO_4 ; $\frac{2}{5}$ des Filtrats: 0.0976 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 1.3539 g Stbst.: 1.2405 g BaSO_4 ; $\frac{1}{5}$ des Filtrats gab noch 0.1602 g BaSO_4 ; $\frac{2}{5}$ des Filtrats: 0.1463 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1311 g Stbst.: 0.1161 g BaSO_4 (für Ba); 0.1967 g BaSO_4 (für S); 0.0387 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{S}_5\text{O}, 8 \text{H}_2\text{O}$.

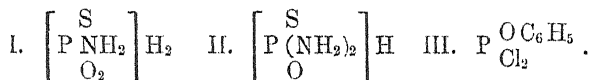
Ber. Ba 53.20,	S 20.70,	P 8.01.
Gef. » 53.93, 53.92, 52.16, » 20.75, 20.72, 20.61, » 7.52, 7.72, 8.23.		

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

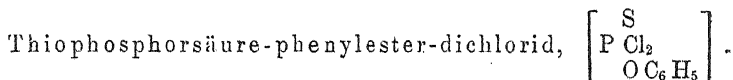
453. Fritz Ephraim: Über Diamido-thio-phosphorsäure.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Vor kurzem wurde über einige Derivate der Monamido-thio-phosphorsäure (I), berichtet¹⁾. Im Anschluß hieran sind noch einige Versuche gemacht worden, die zu der Diamido-thiophosphorsäure (II) geführt haben. Diese Substanz erhält man, wenn



man an die Verbindung III. Schwefel addiert, dann die Chloratome durch Behandeln mit Ammoniak gegen Amidogruppen eintauscht und schließlich den Phenylester verseift. Die freie Säure ist, wie vorauszusehen war, wenig beständig.



Die Verbindung III. löst beim Erwärmen auf über 100° beträchtliche Mengen Schwefel mit gelber Farbe, läßt diese aber beim Erkalten wieder auskrystallisieren. Erhitzt man dagegen ein Gramm-molekül des Esters mit einem Grammatom Schwefel im Bombenrohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 220—230°, so findet Addition statt, und beim Abkühlen krystallisiert kein Schwefel wieder aus. Das Reaktionsprodukt bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 260° nicht ohne Zersetzung destilliert, unter einem Druck von 22 mm aber unzersetzt bei 133° übergetrieben werden kann. Das Destillat ist farblos, stark lichtbrechend, von schwachem, aber unangenehmem Geruch. Es mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnis, ist in Wasser unlöslich und kann damit längere Zeit ohne Zersetzung gekocht werden. Auch mäßig verdünnte Säure ist wirkungslos, und sogar konzentrierte Natronlauge verseift dieses Säurechlorid beim Kochen so gut wie gar nicht, offenbar wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in wäßrigen Flüssigkeiten. Salpetersäure 1.40 löst beim Erwärmen, wobei sich Phosphorsäure-phenyl- bzw. -nitrophenylester bildet. Rote, rauchende Salpetersäure zersetzt unter Verpuffung.

0.2965 g Sbst.: 0.3774 g AgCl. — 0.3902 g Sbst.: 0.3882 g BaSO₄.

SP(O C₆H₅)Cl₂. Ber. S 14.09, P 31.25.

Gef. » 14.02, » 31.49.

¹⁾ B. 44, 631 [1911].

Thiophosphorsäure-phenylester-diamid, $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{O C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$.

Das Dichlorid wird in dem 8—10-fachen Volumen Alkohol gelöst und mit wäßrigem Ammoniak vom spez. Gewicht 0.82 versetzt, bis die Lösung deutlich danach riecht. Der Zusatz soll nicht zu langsam erfolgen, weil sonst durch die eintretende Reaktionswärme eine anderweitige Umsetzung des Säurechlorids befördert wird. Man versetzt dann, unbekümmert um das sich ausscheidende Ammoniumchlorid, mit kaltem Wasser, bis nach Lösung des Ammoniumchlorids eine deutliche Trübung eintritt. Alsbald füllt sich die Lösung mit prachtvollen, großen Krystallschuppen, die stark glänzen und ziemlich voluminös sind. Man filtriert sie ab und wäscht mit verdünntem Alkohol.

Das Diamid ist in Alkohol und Äther leicht löslich, ebenso in heißem Wasser, in kaltem dagegen sehr schwer löslich. Man kann es daher aus Wasser sehr gut umkrystallisieren. Es schmilzt bei 118°.

0.1957 g Sbst.: 26.4 ccm N (16°, 711 mm). — 0.2475 g Sbst.: 0.3019 g BaSO₄. — 0.4532 g Sbst.: 0.5640 g BaSO₄, 0.2707 g Mg₂P₂O₇.

SP(O C₆H₅)(NH₂)₂. Ber. S 17.02, P 16.49, N 14.89.

Gef. » 16.76, 17.09, » 16.83, » 14.76.

Die Verbindung zersetzt sich mit roter, rauchender Salpetersäure heftig, zuweilen unter Feuererscheinung und Knall. Digeriert man sie in Lösung mit einer Brom-Bromkalium-Lösung, so liefert sie sofort Tribromphenol.

Thiophosphorsäure-diamid, $\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P}(\text{NH}_2)_2 \\ \text{O} \end{array} \right] \text{H}$.

Durch Kochen mit wäßriger Alkalilauge kann der Phenylester nicht verseift werden. Vermischt man ihn aber mit 2—3 Mol. festem Ätzkali und fügt einige Tropfen Wasser hinzu, so tritt, begünstigt durch die Lösungswärme des Kaliumhydroxyds, Verseifung ein, die sich an einer plötzlich erfolgenden Temperatursteigerung und am Verschwinden des Öls zu erkennen gibt und in wenigen Augenblicken beendet ist. Nun versetzt man unter Kühlung mit der zum Freimachen der Säure berechneten Menge Essigsäure von 50 % und vermischt dann, ohne auf eine ölige Auscheidung zu achten, mit dem 5—6-fachen Volumen absolutem Alkohol. Hierbei wird die Masse anfangs klar, später fällt ein Öl aus, welches zweifellos das Thiophosphorsäure-diamid darstellt. Dies ist, wie zu erwarten, wenig beständig; ließ sich doch nicht einmal die Amidophosphorsäure in reinem Zustande isolieren¹⁾. Es erstarrt nicht, sondern zersetzt sich nach dem Abhebern langsam unter Entwicklung

¹⁾ Stokes, Am. 15, 198 [1893].

von Schwefelwasserstoff. Diese Zersetzung verläuft bereits bei gelindem Erwärmen mit beträchtlicher Schnelligkeit, wobei die Substanz sehr stark aufschwillt und einen voluminösen, klebrigen, halbfesten Rückstand bildet.

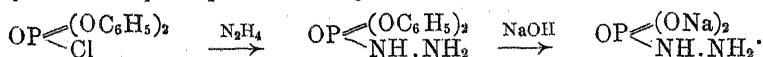
Für die Diamido-thiophosphorsäure ist ein Silbersalz charakteristisch, das auch in großer Verdünnung aus der Lösung ausfällt. Es ist weiß, sehr voluminös und käsig und zersetzt sich sehr bald unter Braunfärbung.

454. Fritz Ephraim und M. Sackheim: Über Hydrazido-phosphorsäure.

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Auf die Mitteilungen über das Hydrazid der Schwefelsäure¹⁾, $\text{SO}_2(\text{NH}.\text{NH}_2)_2$, lassen wir heute Beobachtungen über das Hydrazid der Phosphorsäure folgen. Wir versuchten, zunächst das Monohydrazid der Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2(\text{N}_2\text{H}_3)$, darzustellen. Ähnlich, wie dies für das Hydrazid der Schwefelsäure beschrieben war, wollten wir das Amid der Phosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_2$, nitrieren, um durch Reduktion des Nitramids zum Hydrazid gelangen zu können. Da die freie Amidophosphorsäure sehr wenig beständig ist, so wurden die Nitrierungsversuche an ihrem Phenylester vorgenommen. Es erfolgte aber stets Nitrierung an den Phenylgruppen und Abspaltung des Amidrestes, so daß bald ein anderer Weg eingeschlagen wurde, der besser zum Ziele führte.

Das Chlorid des Phosphorsäure-diphenylesters läßt sich nämlich durch Hydrazin sehr leicht in das entsprechende Hydrazid überführen; darauf kann man durch Verseifung Salze der freien Hydrazido-phosphorsäure gewinnen:



Die Säure selbst ließ sich nicht in reinem Zustande darstellen, sie zerfällt leicht unter Abspaltung des Hydrazin-Restes. Sie ist aber in wäßriger Lösung haltbar, zerfällt bei Gegenwart freier Säuren allmählich, besonders beim Erwärmen, ist dagegen in alkalischer Lösung sehr beständig. Sie liefert zwei Reihen von Salzen, von denen diejenigen der Alkalien, Erdalkalien und mehrerer Schwermetalle löslich sind, während das Bleisalz unlöslich ist; auch zeichnet sich das saure Natriumsalz durch verhältnismäßig geringe Löslichkeit aus. Die Eigenschaften der Salze sind denen der Amidophosphorsäure durchaus ähnlich.

¹⁾ Ephraim und Lasocki, B. 34, 395 [1901].

Erhitzt man den Diphenylester über seinen Schmelzpunkt, so verliert er auf je zwei Moleküle Ester ein Molekül Hydrazin; es entsteht also eine der Verbindungen

$\text{NH}_2 \cdot \text{N}[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$,
wahrscheinlich die letztere, da eine Umsetzung mit Benzaldehyd nicht eintritt und da die Substanz alkoholisch-ammoniakalische Silbernitrat-Lösung auch beim Kochen nicht reduziert.

Versuche.

Hydrazido-phosphorsäure-diphenylester, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Lösungen von 1 Mol. Chlorophosphorsäure-diphenylester und von Hydrazinhydrat in dem vierfachen Volumen starkem Alkohol werden schnell mit einander vermischt. Unter ziemlich starker Erwärmung scheidet sich ein Niederschlag von Hydraziniumchlorid aus. Nunmehr setzt man soviel Wasser hinzu, daß sich der Niederschlag löst und daß dann eine starke, ölige Trübung entsteht. Beim Abkühlen erstarrt dann das Öl zu Krystallen, und zwar um so schneller, je reiner der angewandte Chloroester war. Bleibt die Krystallmasse klebrig, so streicht man sie auf Ton und krystallisiert später aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute ist vortrefflich; Anwendung von wasserfreiem Hydrazin statt des Hydrats verbessert sie nicht.

Der Körper ist in absolutem Alkohol, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Er schmilzt bei 112°. Seine Eigenschaften sind denen der entsprechenden Amidoverbindung sehr ähnlich. Über die Zersetzung, die er oberhalb seines Schmelzpunktes erleidet, wird weiter unten berichtet.

0.3330 g Sbst.: 0.1380 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1528 g Sbst.: 15.1 ccm N (15°, 713 mm).

$\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Ber. N 10.61, P 11.74.

Gef. » 10.77, » 11.54.

Natriumsalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{ONa})$.

Einige Gramm des Hydrazido-phosphorsäure-diphenylesters werden in einem Reagensglas mit einem Stück festem Natriumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser zusammengebracht. Man erhitzt schwach, bis der Ester schmilzt und das Natriumhydroxyd sich in dem wenigen Wasser aufzulösen beginnt. Durch die hierbei entwickelte Wärme tritt plötzlich Reaktion ein, die sich an beträchtlicher Wärmeentwicklung und Verschwinden der öligen Esterschicht zu erkennen gibt. Die Verseifung macht aber in der Hauptsache bei der Aspaltung einer einzigen Phenylgruppe Halt.

Nunmehr löst man das Reaktionsprodukt in absolutem Alkohol und fällt den Überschuß des Ätznatrons durch Einleiten von Kohlendioxyd, filtriert und verdunstet im Vakuum. Das Salz ist in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich; es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln.

0.2260 g Sbst.: 0.1156 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1312 g Sbst.: 15.9 ccm N (15°, 911 mm).

$OP(N_2H_3)(OC_6H_5)(ONa)$. Ber. P 14.76, N 13.24.

Gef. » 14.24, » 13.33.

Dinatriumsalz der Hydrazido-phosphorsäure, $OP(N_2H_3)(ONa)_2$.

Zur gänzlichen Verseifung des Diphenylesters wird verfahren wie zur Darstellung des Natriumsalzes, nur wird nach dem Verschwinden des Öles mit der höchst konzentrierten Natronlauge noch etwa zehn Minuten erhitzt, eventuell unter erneuter Zugabe weniger Tropfen Wasser. Der Hydrazido-Rest ist gegen die Wirkung des starken Alkalis recht widerstandsfähig, ein Teil wird allerdings zersetzt, bevor noch aller Ester verseift ist. Eine bessere Ausbeute erhält man daher, wenn man den Diphenylester mit nur 25-prozentiger Natronlauge verseift, wozu natürlich längeres Kochen am Rückflußkühler nötig ist. Der Ester schmilzt anfangs zu einem Öl zusammen, das nach etwa dreistündigem Kochen völlig verseift ist. Man fällt dann das Natriumsalz durch Zusatz von Alkohol und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol um.

Die Lösung dieses Salzes zeigt die Reduktionsreaktionen des Hydrazins nur langsam und zum Teil nur beim Erhitzen. Säuert man die Lösung an und erhitzt dann, so wird rasch Hydrazin abgespalten. Die äußeren Eigenschaften der Verbindung sind denen der analogen Amido-Verbindung sehr ähnlich.

0.1296 g Sbst.: 0.0914 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1686 g Sbst.: 0.1540 g Na_2SO_4 . — 0.1491 g Sbst.: 23.16 ccm N (15°, 702 mm).

$OP(N_2H_3)(ONa)_2$. Ber. Na 29.50, P 19.87, O 17.95.

Gef. » 29.57, » 19.64, » 16.77.

Saures Natriumsalz, $OP(N_2H_3)(ONa)(OH)$.

Diese Verbindung, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit besonders charakteristisch für die Hydrazido-phosphorsäure ist, fällt aus, wenn man das sekundäre Salz in der sechsfachen Menge Wasser löst und vorsichtig mit Essigsäure versetzt. Das Salz ist in einem kleinen Überschuß von Essigsäure nicht löslich, in Mineralsäuren dagegen leicht löslich. Es ähnelt im übrigen der entsprechenden Amido-Verbindung.

0.2520 g Sbst.: 0.2060 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.1260 g Sbst.: 42.0 ccm N (15°, 703 mm).

$\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{ONa})(\text{OH})$. Ber. P 23.15, N 20.90.

Gef. » 23.13, » 20.95.

Neutrales Kaliumsalz, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{OK})_2$, wird wie die Natrium-Verbindung erhalten.

Saures Kaliumsalz, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{OK})(\text{OH})$.

Man verseift den Diphenylester wie zur Darstellung des normalen Salzes mittels Ätzkali und säuert dann die Reaktionsmasse, ohne sie zu verdünnen, vorsichtig mit Essigsäure an, wobei sich das saure Salz abscheidet. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung zeigt gegen alkalische Kupfer- oder Silber-Lösung kaum Reduktionswirkung, dagegen treten beim Kochen Fällungen ein, die aber nicht durch Reduktion verursacht sind. Bleisalze fallen schon in der Kälte.

0.1576 g Sbst.: 0.1144 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 24.1 ccm N (0°, 760 mm).

$\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{OH})(\text{OK})$. Ber. P 20.66, N 18.66.

Gef. » 20.22, » 19.13.

Ammoniumsalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{ONH}_4)$.

Man kocht den Diphenylester längere Zeit mit konzentriertem Ammoniak, indem man durch Einleiten von Ammoniakgas ab und zu den Ammoniakverlust ersetzt. Sodann filtriert man, dampft das Filtrat, das meist durch organische Zersetzungsprodukte gelb gefärbt ist, zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtriert abermals die stets vorhandenen Ausscheidungsprodukte ab und läßt eindunsten. Die erst spät krystallisierende Lösung neigt zur Unterkühlung. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren ist das Salz rein weiß und zeichnet sich durch eine Art Metallglanz aus. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht.

0.4780 g Sbst.: 0.2580 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. -- 0.1032 g Sbst.: 19.2 ccm N (13°, 707 mm).

$\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{ONH}_4)(\text{OC}_6\text{H}_5)$. Ber. P 15.10, N 20.48.

Gef. » 15.03, » 20.97.

Bariumsalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{Oba})(\text{OC}_6\text{H}_5)$.

Man verseift den Diphenylester durch Kochen mit 10-prozentiger Barytlauge, doch darf man nicht zu lange kochen, da sonst anderweitige Zersetzung eintritt. Das überschüssige Bariumhydroxyd wird mit Kohlendioxyd entfernt und die Lösung im Vakuum verdunstet. Sie neigt stark zur Übersättigung, besonders wenn man bei höherer Temperatur eingedampft hat. Ist sie sirupös geworden, so krystallisiert

sie oft bei Zugabe einiger Tropfen Wasser. Die Krystalle sind blät-
terig. Sie müssen gleichfalls wiederholt umkrystallisiert werden. Die
Verbindung ist auch in Alkohol ziemlich leicht löslich.

0.1210 g Sbst.: 0.0555 g BaSO₄. — 0.1436 g Sbst.: 14.5 ccm N (14°,
696 mm).

OP(N₂H₃)(O₂ba)(OC₆H₅). Ber. Ba 26.81, N 10.96.

Gef. » 26.99, » 10.26.

Bariumsalz der Hydrazido-phosphorsäure, OP(N₂H₃)O₂Ba.

Entsteht bei längerem Kochen des Diphenylesters mit konzentrierter Baryt-
lösung. Dabei wird aber auch Bariumphosphat in nicht unbeträchtlicher
Menge gebildet, und da die Verseifung des Esters nur langsam verläuft, so
ist die Ausbeute schwach und das Produkt meist mit dem Bariumsalz des
Monophenylesters verunreinigt. Ein so reines Produkt, daß die Analysen be-
friedigten, konnte überhaupt nicht gewonnen werden, so daß das Bariumsalz
als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der freien Säure nicht dienen konnte.
Hierzu waren besser die Bleisalze geeignet.

Bleisalz der Hydrazido-phosphorsäure, OP(N₂H₃)(O₂Pb).

Man fällt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von
Bleiacetat oder -nitrat. Der ausfallende dicke Niederschlag wird
abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Er ist in
Salpetersäure leicht löslich.

0.3036 g Sbst.: 0.2890 g PbSO₄, 0.1062 g Mg₂P₂O₇.

OP(N₂H₃)O₂Pb. Ber. Pb 65.31, P 9.78.

Gef. » 65.03, » 9.74

Bleisalz des Hydrazido-phosphorsäure-monophenylesters,

OP(N₂H₃)(CC₆H₅(O₂Pb).

Aus der Lösung des Natriumsalzes durch lösliche Bleisalze fällbar.
Ähnelt dem vorigen Bleisalz in jeder Beziehung.

0.2024 g Sbst.: 0.1062 g PbSO₄. — 0.1396 g Sbst.: 0.0550 g Mg₂P₂O₇.

OP(N₂H₃)(OC₆H₅)(O₂Pb). Ber. Pb 35.63, P 10.67.

Gef. » 35.84, » 10.97.

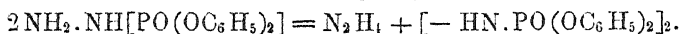
Die freie Hydrazido-phosphorsäure sowie ihr Phenylester konnten
aus den Blei- bzw. Bariumsalzen durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff
bzw. berechneten Mengen Schwefelsäure in Lösung erhalten werden. Diese
Lösungen zeigten die erwarteten Eigenschaften; so reduzierte die der Hydra-
zido-phosphorsäure Silbernitrat und Fehlingsche Lösung nur schwierig und
erst beim Kochen etwas schneller, auch konnte das Bleisalz wieder aus der
Lösung zurückerhalten werden. Eine Isolierung der Säuren in festem Zustande
gelang aber nicht, wenigstens wurden keine reinen Körper erhalten. Dies
kann übrigens kaum überraschen, da auch die Amido-phosphorsäure bei der
Isolierung sich zersetzt. Durch Alkohol und Äther erfolgt in der Lösung der
Hydrazido-phosphorsäure keine Fällung.

Hydrazido-diphosphorsäure-diphenylester,
 $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{NH}-\text{NH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{PO}.$

Erhitzt man den Hydrazido-phosphorsäure-diphenylester, $\text{OP}(\text{N}_2\text{H}_3)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, etwas über seinen Schmelzpunkt, so beginnt langsame Gasentwicklung, die sich mit steigender Temperatur verstärkt. Läßt man die Masse allmählich 150° warm werden, so hört die Gasentwicklung auf, wenn der Gewichtsverlust dem Austritt von einem Molekül Hydrazin aus zwei Molekülen Ester entspricht. So wie also beim Erhitzen von Amido-sulfosäure Imido-disulfosäure entsteht,



so bildet sich hier ein Hydrazido-diphosphorsäure-Derivat:



Das Zersetzungsprodukt bildet eine ölige Flüssigkeit, die beim Stehen nach einigen Tagen, beim Impfen mit etwas schon erstarrter Substanz aber schnell unter Bildung langer, büschelförmig vereinigter Nadeln krystallisiert. Man krystallisiert das Produkt mehrmals aus absolutem Alkohol um, in dem es sich äußerst leicht unter geringer Abkühlung löst und aus dem es in mikroskopischen Nadelchen ausfällt, die nach dem Trocknen auf Ton Seidenglanz besitzen.

0.1222 g Sbst.: 6.95 ccm N (17.5° , 702 mm). — 0.1898 g Sbst.: 0.0760 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6$.

$\text{N}_2\text{H}_4[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$. Ber. P 12.50, N 5.65.

Gef. » 12.11, » 5.79.

Die Verbindung reduziert eine ammoniakalische, alkoholische Silbernitrat-Lösung auch beim Kochen kaum, enthält also kein freies Hydrazin. Sie wird durch Kochen mit Wasser aber so verändert, daß sie Silbernitrat-Lösung leicht reduziert, also ist doch noch Hydrazin in gebundener Form darin enthalten. Übrigens ist sie auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich. Eine Abspaltung des Hydrazin-Restes fand auch statt, als die heiße, alkoholische Lösung mit Wasser gefällt wurde. Es schied sich hierbei ein weißer Körper aus, der unter dem Mikroskop büschelförmig vereinigte Nadeln zeigte, frei von Stickstoff war und den Schmp. 60° besaß. Er stellte den Phosphorsäure-monophenylester, $\text{OP}(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_5)$, dar, der bereits von Rapp¹⁾ beschrieben wurde. Er wurde durch sein sehr charakteristisches, schwerlösliches Kupfersalz identifiziert, sowie durch ein saures Natriumsalz:

0.2181 g Sbst.. 0.0740 g Na_2SO_4 .

$\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{ONa})(\text{OH})$. Ber. Na 11.73. Gef. Na 11.00.²⁾

¹⁾ A. 224, 162 [1884].

Es ist bereits gesagt worden, daß die Darstellung der Hydrazido-phosphorsäure-Verbindungen zunächst dadurch versucht wurde, daß Amido-phosphorsäureester nitriert wurde, damit das ev. entstehende Nitramid durch Reduktion in Hydrazid übergeführt werden konnte. Die Nitrierung des Amido-phosphorsäure-diphenylesters geschah nach der Methode von Hinsberg zur Darstellung von Phenyl-sulfonitramid, $C_6H_5.SO_2.NH.NO_2$. Die Temperatur wurde während der ganzen Operation auf etwa 0° gehalten. Dennoch wurde kein Nitramid erhalten, sondern es entstand durch Abspaltung der Amidogruppe der bereits von Rapp beschriebene Phosphorsäure-di-nitrophenylester, $OP(OH)(O.C_6H_4.NO_2)_2$. Nach Rapp soll diese Verbindung, soweit sie die Nitro-Gruppen in *para*-Stellung enthält, bei 135.5° schmelzen. Das hier erhaltene Produkt, das nach dem Eingießen des Nitriergemisches in Eiswasser reichlich ausfiel und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurde, schmolz bereits bei $95-97^\circ$ zu einer trüben Masse, die bei $165-167^\circ$ plötzlich klar wurde. Zudem läßt die Analyse nicht mit völliger Sicherheit zwischen der obigen Formel und der eines wahren Nitramids, $OP(NH.NO_2)(OC_6H_5)_2$, entscheiden. Durch Verseifung mit Kalilauge wurde aber Nitrophenol gewonnen, wodurch die erste Formel erwiesen ist. Wasserdampfdestillation dieses Nitrophenols zeigte, daß es nur sehr wenig *o*-Nitrophenol enthielt; es wurden nämlich aus 4 g Ester nur 0.0020 g *o*-Nitrophenol, dagegen 2.4 g *p*-Nitrophenol erhalten. Dieses war, wie der Schmelzpunkt zeigte, fast frei von *m*-Nitrophenol. Die geringen Verunreinigungen mit den Isomeren haben also, die Richtigkeit der Rappschen Schmelzpunktsangaben vorausgesetzt, den Schmelzpunkt der Verbindung auffallend stark erniedrigt.

0.1095 g Sbst.: 8.9 ccm N (20° , 709 mm). — 0.1554 g Sbst.: 0.0509 g $Mg_2P_2O_7$.

$OP(OH)(O.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. P 9.22, N 8.33.
Gef. » 9.34, » 8.51.

Wegen dieser Schmelzpunktsdifferenz wurde die Verbindung durch Darstellung einiger Salze näher charakterisiert:

Natriumsalz, $OP(O.C_6H_4.NO_2)_2(ONa)$. — Man löst die freie Säure in Alkohol und fällt das Natriumsalz durch Zusatz von wäßrigem Natriumhydroxyd. Dicker Niederschlag aus hellgelben, feinen Nadeln. Das Salz ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, krystallisiert daraus aber erst nach längerer Zeit in schönen Prismen wieder aus. Die Lösung reagiert neutral.

0.1261 g Sbst.: 9.6 ccm N (21° , 717 mm). — 0.1858 g Sbst.: 0.0593 g $Mg_2P_2O_7$.

$OP(ONa)(O.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. P 8.66, N 7.82.
Gef. » 8.89, » 8.16.

Silbersalz, $OP(O.C_6H_4.NO_2)_2(OAg)$. — Fällt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so erhält man einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Das Silbersalz ist weiß, während das Natriumsalz gelb ist. Es bräunt sich am Licht erst nach längerer Zeit. Es löst sich leicht in Ammoniak, auch in verdünnter Salpetersäure. Ebenso löst es sich

in siedendem Wasser, aus dem es nach dem Erkalten in sehr feinen Nadeln krystallisiert.

0.1198 g Sbst.: 7.2 ccm N (22° , 711 mm). — 0.1635 g Sbst.: 0.0416 g $Mg_2P_2O_7$, 0.0518 g AgCl.

OP(OAg)(O.C₆H₄.NO₂)₂. Ber. N 6.32, P 7.00, Ag 24.38.

Gef. » 6.35, » 7.09, » 23.85.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

455. Richard Willstätter und Ernst Waser: Über Cyclo-octatetraen.

(Fünfte Mitteilung¹⁾ zur Kenntnis der Cyclooctan-Reihe.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 11. November 1911.)

Abbau des Pseudopelletierins zum Cyclo-octatrien und Cyclo-octatetraen.

Das Granatbaum-Alkaloid Pseudopelletierin ist nach den grundlegenden Untersuchungen von Ciamician und Silber ein Kernhomologes von Tropinon. Nachdem das Tropin als ein Derivat des Cycloheptans erkannt worden, bot sich das Pseudopelletierin als ein herrliches Ausgangsmaterial²⁾ für die Verbindungen der Cyclooctan-Reihe dar. In unseren früheren Arbeiten haben wir daraus das Cyclooctadien, welches eine einfache Stammsubstanz des Kautschuks zu sein scheint, und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sowie die gesättigte Verbindung, das Cyclooctan, dargestellt. Auch das Cyclooctatrien ist einmal erhalten worden, indessen nur auf einem so langen und schwierigen Wege, daß die Methode für eine Arbeit wertlos war, die gerade vom Trien ihren Ausgang nehmen sollte. Um zu erklären, auf welche Weise diese Schwierigkeit überwunden worden ist, sei an den Abbau des Tropins erinnert.

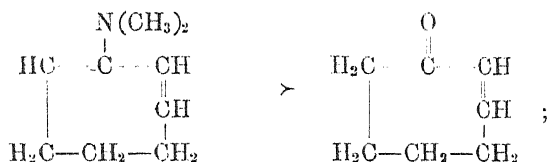
Tropidin bildet bei der erschöpfenden Methylierung eine monocyclische Base, α -des³⁾-Methyl-tropidin, das sich nach G. Merling

¹⁾ Frühere Mitteilungen: I. B. 38, 1975 [1905]; II. 40, 957 [1907]; III. 41, 1480 [1908]; IV. 43, 1176 [1910]; siehe ferner die Abhandlung über Derivate des Pseudopelletierins, B. 38, 1984 [1905].

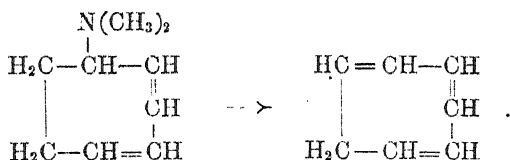
²⁾ Das Alkaloid hat freilich den Nachteil, sehr teuer und nur in geringer Menge käuflich zu sein.

³⁾ Über die Bezeichnung »des« für die Produkte der Ringöffnung durch erschöpfende Methylierung siehe A. 317, 268 [1901].

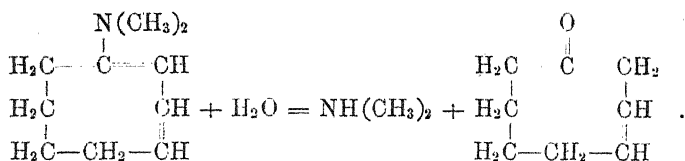
beim Erhitzen durch Wanderung einer Doppelbindung in die isomere β -Base verwandelt. Es ist nicht möglich, das β -Methyl-tropidin erschöpfend zu methylieren, da es schon bei vorsichtigem Behandeln mit Jodmethyl Tetramethyl-ammoniumjodid abspaltet. Durch Säuren wird es hydrolytisch gespalten in Dimethylamin und Δ^1 -Cycloheptenon, das sogenannte Tropilen:



hingegen liefert die α -Base bei der erschöpfenden Methylierung glatt Cycloheptatrien, das Tropiliden:



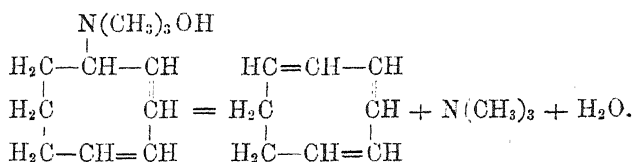
Die analoge Methylierung in der Reihe des Pseudopelletierins haben G. Ciamician und P. Silber¹⁾ untersucht. Hier fehlt die α -des-Base und daher die Möglichkeit des Abbaues zum Kohlenwasserstoff. Bei der Destillation der quaternären Base aus Methylgranatenin entstand nämlich sofort die dem β -Methyltropidin analoge β -des-Base, die Jodmethyl nicht zu addieren vermag und die von Mineralsäuren leicht in Dimethylamin und Granatal von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ gespalten wird. Dieses ist zufolge seiner Oxydation zu Adipinsäure und seiner Reduktion zum Azelaon (siehe den experimentellen Teil) Δ^2 -Cyclooctanon; es entsteht nach der Gleichung:



Wir haben nun beobachtet, daß im Vakuum die Spaltung der quaternären Base aus Methylgranatenin schon bei niedrigerer Tempe

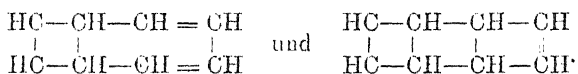
¹⁾ B. 26, 2744 [1893].

ratur erfolgt, und daß dabei das Analogon des α -Methyltropidins in reinem Zustand entsteht. Es verbindet sich mit Jodmethyl, und die quaternäre Base liefert bei der Destillation Cyclooctatrien, das hierdurch leicht zugänglich ist:



Um in den Ring von acht Kohlenstoffatomen noch eine weitere Doppelbindung zu legen, hat man die Methoden zur Verfügung, mit denen wir früher Cyclohepten in Cycloheptadien und dieses in Cycloheptatrien umgewandelt haben¹⁾: die Reaktion des Dibromids mit Chinolin oder die Umwandlung des Dibromids in ein Diamin und dessen erschöpfende Methylierung.

Der erste Weg versagte. Man erhält zwar durch Addition von zwei Atomen Brom an das Cyclooctatrien und durch Entziehung von Bromwasserstoff beim Erhitzen mit Chinolin leicht einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung genau C_8H_8 ist, aber er weist keine vier Doppelbindungen auf. Bei der Reduktion nach der Platinmethode nimmt er nämlich zu wenig Wasserstoff auf, das gesättigte Reduktionsprodukt ist nach seiner Zusammensetzung ein Gemisch von Bicyclo-octan (C_8H_{14}) und Tricyclo-octan (C_8H_{12}). Bei der Bildung des Kohlenwasserstoffes C_8H_8 , die ziemlich hohe Temperatur erfordert, hat sich also ein Teil seiner Doppelbindungen in Brückenbindungen verwandelt; der Kohlenwasserstoff besteht wahrscheinlich aus zwei Komponenten etwa von der Formel:



Solche bi- und tricyclische Derivate des Cyclooctans sind bereits bekannt. Wir haben Bicyclo-octen aus Cyclo-octadien durch Addition und Wiederentziehung von Bromwasserstoff bereitet und es zum Bicyclo-octan reduziert. Als Tricyclo-octan haben wir einen Kohlenwasserstoff angesprochen²⁾, der von O. Döbner³⁾ bei der Destillation von β -Vinylacrylsäure mit Bariumhydroxyd erhalten worden war. Trotzdem der Kohlenwasserstoff gesättigt ist, hatte Döbner zunächst in ihm ein Cyclooctadien vermutet; später hat er

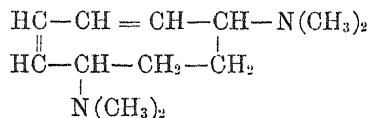
¹⁾ A. 317, 204 [1901].

²⁾ B. 38, 1976 [1905].

³⁾ B. 35, 2129 [1902].

sich unserer Auffassung angeschlossen¹⁾. Ob in diesen mehrkernigen Gebilden nur Vierringe oder auch andere Systeme existieren, ist noch unbestimmt.

Der zweite Weg zur Dehydrogenisation des Cyclooctatriens beruht auf der Addition von Trimethylamin an sein Dibromid oder in der Einwirkung von Dimethylamin darauf. Das Tetramethyldiamino-cyclooctadien haben wir erschöpfend methyliert. Ebenso



wie aus Tetramethyldiamino-cyclohepten Cycloheptatrien und in einem ganz einfachen Fall aus Tetramethyldiamino-butan Butadien²⁾ gebildet wird, sollte hier Cyclooctatetraen entstehen. Das einzige Mittel, den entstehenden Kohlenwasserstoff zu untersuchen, bot die Reduktionsmethode mit Hilfe der Platinmetalle. Allein die neue Methodik der Hydrierung hat uns ermöglicht, diese Arbeit zum Ziele zu führen, nämlich die Präparate von der Zusammensetzung C_8H_8 , die zur Brückenbildung neigen, von Darstellung zu Darstellung zu verbessern, bis sie vier Doppelbindungen enthielten.

Dies war nämlich bei der ersten Gewinnung des Kohlenwasserstoffs C_8H_8 durch die erschöpfende Methylierung des Diamins nicht der Fall, obwohl wir die Destillation der Ammoniumbase im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ausführten, um die Temperatur ihres Zerfalls zu erniedrigen. Der Kohlenwasserstoff nahm bei der Reduktion zu wenig Wasserstoff auf, er enthielt eine starke Beimischung von bicyclischer Verbindung. Erst als wir die Spaltung der Ammoniumbase im Vakuum der Geryk-Ölpumpe ausführten, haben wir das Cyclooctatetraen rein erhalten. Das beste Resultat bei der Hydrierung ist erzielt worden, als die Isolierung und Destillation des Kohlenwasserstoffs vermieden und direkt seine ätherische Lösung mit Wasserstoff und Platin bearbeitet wurde. Das isolierte, allerdings auch einige Zeit aufbewahrte, Präparat hat bei der Reduktion nicht mehr so reines Cyclooctan geliefert, sondern das Reduktionsprodukt enthielt schon eine Beimischung von Bicyclooctan.

Zur Geschichte der Hydrierung mittels der Platinmetalle. In unseren früheren Arbeiten³⁾ haben wir uns bemüht, die

¹⁾ B. 40, 146 [1907].

²⁾ R. Willstätter und W. Heubner, B. 40, 3869 [1907].

³⁾ B. 43, 1177 [1910]; A. 378, 93 [1910].

Geschichte der Methode objektiv darzustellen; sie wird dennoch in einer Anzahl neuerer Abhandlungen unrichtig geschildert. Eine Mitteilung von S. Fokin über die Reduktion von Ölsäure hat uns die Anregung gegeben, die Wasserstoffübertragung mit Hilfe von Platin zu einer allgemein anwendbaren Reduktionsmethode auszuarbeiten¹⁾. Sonst waren vor unseren Veröffentlichungen nur Arbeiten von Paal bekannt, in welchen die kolloidalen Platinmetalle lediglich für die Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin gedient haben. Unser Anteil an der Erfindung der Methode besteht darin, daß wir neue Reduktionswirkungen, die mit keiner anderen Methode, auch nicht nach Sabatier und Senderens, zu erzielen waren, in vielen verschiedenartigen Fällen²⁾ kennen gelehrt, und daß wir die Bedeutung der Methode für die Lösung von Konstitutionsfragen gezeigt haben.

Um die Verbesserung und Weiterentwicklung der Methode hat sich außer Paal besonders A. Skita³⁾ viel Verdienst erworben. Neben seinem Verfahren behält aber unsere Arbeitsweise ein großes Anwendungsgebiet; es ist für viele in Wasser unlösliche, in indifferenten Solvenzien lösliche Stoffe vorzuziehen, sei es, um sie in verdünntem oder in unverdünntem Zustand zu hydrieren.

Fokin⁴⁾ führt in seiner späteren Arbeit an, daß die Reduktion einer unverdünnten Substanz viel langsamer erfolge, als die einer Lösung; wir finden dies nicht bestätigt. Auch seine Angabe, daß cyclische Verbindungen mit Doppelbindungen bei Zimmertemperatur bis zu 100° nicht reagieren, und daß der aromatische Kern sich nicht hydrieren lasse, ist durch die Hydrierung der Cyclooctene und durch unsere Reduktion der Benzoesäure widerlegt. Der Methode von Sabatier und Senderens zeigt sich bei Verbindungen, die leicht isomerisierbar sind (z. B. Cyclooctan), die Platinmethode überlegen; dennoch bezweifeln wir, daß jede Umlagerung bei ihr ausgeschlossen sei, was Wallach⁵⁾ erwartet.

¹⁾ R. Willstätter und E. W. Mayer, B. 41, 1475, 2199 [1908]; siehe auch B. 42, 1850 [1909] und 43, 1177 [1910].

²⁾ Unsere ersten Anwendungen der Hydrierungen mit Hilfe von Platin geschahen bei hochmolekularen Alkoholen (Phytol, Cholesterin, Oleinalkohol, Erucylalkohol), Kohlenwasserstoffen (Phyten, Cycloocten), einem Terpenalkohol (Geraniol), Alkaloiden und anderen ungesättigten Basen (Tropidin, Dimethylpiperidin, Dimethylgranatanin), Peroxyden (zur Bestimmung ihrer Struktur), endlich betrafen sie die Reduktion des aromatischen Kernes (Benzoesäure).

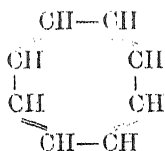
³⁾ B. 41, 2938 [1908]; 42, 1627 [1909]; 43, 3393 [1910]; 44, 2862 [1911].

⁴⁾ Z. Ang. 22, 1492 [1909].

⁵⁾ A. 381, 51 [1911].

Cyclo-octatetraen.

Der Kohlenwasserstoff von der Formel



ist eine gelbe Flüssigkeit von dem hohen spezifischen Gewicht 0.94; die Molekularrefraktion zeigt trotz der vier benachbarten Doppelbindungen keine Exaltation.

Vom Benzol ist das Cyclooctatetraen im chemischen Verhalten vollkommen verschieden; wie die folgenden Reaktionen zeigen, ist es ein wahres Cycloolefin:

1. Das Tetraen addiert bei Gegenwart von Platin rasch vier Mole Wasserstoff, während Benzol unter gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt.

2. Das Tetraen reduziert heftig Permanganat und addiert Brom sofort.

3. Es ist nicht leicht substituierbar, mit Salpeterschwefelsäure gibt es keine Nitroverbindung, sondern es verharzt.

4. Das Tetraen stabilisiert sich durch Umlagerung in Isomere mit Brückenbindungen.

Die physikalischen Eigenschaften der (monocyclischen) Kohlenwasserstoffe mit einem Ring von acht Atomen werden in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Sdp.	d_4^0	d_4^{20}	n_D^{20}	Mol.-Refrakt.	
					gef.	ber.
Cyclo-octan	150°	ca. 0.855	0.839	1.4586	36.47	36.82
Cyclo-octen	145°	0.871	0.855	1.4739	36.15	36.43
α -Cyclo-octadien .	zwischen 135 u. 150°	0.884	—	—	—	—
β -Cyclo-octadien .	143—144°	0.887	—	—	—	—
Cyclo-octatrien . .	147—148°	0.925	0.909	1.5248	35.74	35.64
Cyclo-octatetraen .	Sdp. _{14 mm} 36°	0.943	0.925	1.5389	35.20	35.24

Zur Konstitution des Benzols und Naphthalins.

Da der neue Kohlenwasserstoff mit den abwechselnden vier einfachen und vier doppelten Bindungen ungesättigt ist, so beruht der Sättigungszustand der aromatischen Verbindungen nicht auf dem restlosen Wechsel zwischen einfachen und doppelten Bindungen. Daher

erscheint keine Erklärung für die Natur des Benzols mehr zulässig, welche den aromatischen Charakter aus dem Alternieren der einfachen und doppelten Bindungen ableitet. Die Kekulé'sche Formel ist ungeeignet, die Verschiedenartigkeit von Benzol und Cyclooctatetraen zu erklären. Auch die von A. Werner, sowie die von E. Knoevenagel entwickelten Anschauungen lassen diese Verschiedenheit nicht zum Ausdruck kommen. Namentlich aber spricht die Beschreibung des Cyclooctatetraens gegen die Theorie des Benzols und Naphthalins von Thiele, welche die Natur des Benzols lediglich als eine Folge seiner Peripherie erklärt. Der Sättigungszustand kann nicht mehr als Folge eines Ausgleichs der Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen betrachtet werden. Die Eigenschaften des Cyclooctatetraens sind unvereinbar mit dem Bild vom ringförmigen pollosen Magneten.

Hinsichtlich der Peripherie wären Cyclooctatetraen und das Benzol nach der Kekulé'schen Formel nicht wesentlich verschieden. Daher ist es notwendig, für die vierte Valenz eine besondere Art der Absättigung im Benzol anzunehmen, die nur eine zentrische sein kann. Und zwar handelt es sich um eine Absättigung, für welche die Bedingungen bei dem Ring von sechs, aber nicht bei dem von acht Atomen Kohlenstoff gegeben sind. Die Frage, warum ein solcher Zustand sich nur im Sechsring einstellt, ist bei der Erörterung der zentrischen Formel oft aufgeworfen worden. Ein Unterschied zwischen sechs- und achthgliedrigem Ring besteht in Bezug auf die Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum. Diese ist bei dem Achtring größer, nämlich selbst für den Fall des regulären Achtecks fast ein Drittel größer als zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen. Da das Cyclooctatetraen genau ebenso wie ein gewöhnliches Olefin reagiert, so sind seine Valenzen wie bei den Olefinen angeordnet; daraus ist zu schließen, daß sich bei der größeren Entfernung des Mittelpunktes die zentrische Absättigung nicht einzustellen vermag.

So erwacht die Formel des Benzols von Armstrong und von Baeyer zu neuem Leben. Sie hat den Vorzug, die Eigentümlichkeiten der drei Klassen von Biderivaten besser zu erklären als die Thielesche Darstellung der Formel von Kekulé.

In der üblichen Schreibweise (I) der zentrischen Formel scheint uns nicht deutlich zum Ausdruck zu kommen, daß der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum für die zentrischen Valenzen, die mit längeren oder kürzeren Strichen gezeichnet wurden, irgend eine Bedeutung zukommt. Andererseits ist die Schreibweise (II) der Diagonalformel von Claus nicht mehr zulässig; Diagonalbindungen kennt man jetzt (z. B. im Bicyclo-octan), sie besitzen, isoliert existierend,

eine große Beständigkeit. Wir schlagen daher vor, die Benzolformel mit Valenzstrichen bis gegen den Mittelpunkt hin zu schreiben (III).



Die Molekularrefraktionen müssen bei dieser Konstitutionsfrage außer Betracht gelassen werden, da sich Benzol, Cyclopentadien und Cyclooctatetraen in dieser Beziehung nicht charakteristisch unterscheiden.

Während die Eigenschaften des Cyclooctatetraens die zentrische Benzolformel stützen, sprechen sie nicht zugunsten der zentrischen Formel des Naphthalins von Bamberger, welche in diesem Kohlenwasserstoff ein monocyclisches System von zehn Kohlenstoffatomen annimmt:



Bamberger hat aus seinen wichtigen Untersuchungen über die Hydrierung der Naphthaline gefolgert, daß Benzol und Naphthalin gewisse Unterschiede zeigen: namentlich addiert Naphthalin leichter, es ist weniger gesättigt. Aber eben auf Grund dieser Erfahrungen schreibt Bamberger dem Naphthalin nicht eine andere Konstitution als dem Benzol zu, sondern eine gleichartige.

Auf Grund der zentrischen Formel des Benzols glauben wir das Verhalten des Naphthalins am besten zu erklären, wenn wir gemäß folgender Formel



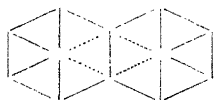
einen Kern zentrisch abgesättigt, den zweiten olefinisch¹⁾ konstituiert annehmen. In dieser Auffassung erinnert das Naphthalin an viele bicyclische Kondensationsprodukte der *o*-Diamine und des Brenzcatechins, die sich durch besondere Beständigkeit der an das Benzol angegliederten Ringe auszeichnen.

Vor der zentrischen Formel des Naphthalins von Bamberger hat unsere Auffassung den Vorzug, daß sie nicht die Tatsache preisgibt, die am sichersten festgestellt ist, nämlich die Existenz von Benzolkernen im Naphthalin. Die Unterschiede von Benzol im Ver-

¹⁾ Naphthalin ist in der Tat in Eisessiglösung gegen Permanganat unbeständig.

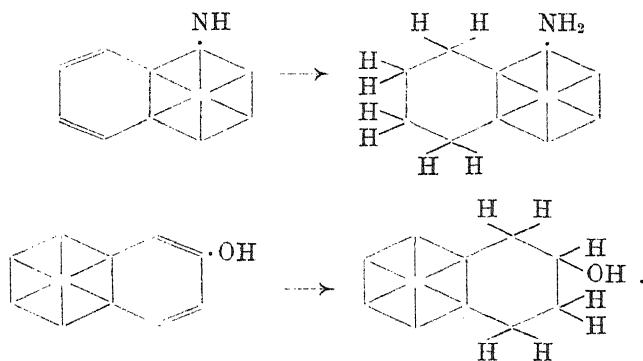
halten, die Reaktionsfähigkeit in den α -Stellen, die Übergänge in rein aromatische Hydroverbindungen werden sehr gut erklärt und die Eigenschaften der Derivate mit Substituenten in beiden Kernen widersprechen der Formel nicht.

Die unsymmetrische Formel des Naphthalins läßt allerdings (im Gegensatz zu einer symmetrischen, bizentrischen Formel mit zwei



geschlossenen Sechsringen) Isomerien¹⁾ möglich erscheinen, welche nicht beobachtet worden sind, und sie nötigt zu der Annahme, daß sich in jedem Substitutionsprodukt eine der beiden möglichen Gruppierungen einstellt.

Da die α - und β -Amino- und -Oxy-naphthaline bei der Hydrierung teils *ar*-, teils *ac*-Verbindungen liefern, so wären die Substitutionsprodukte des Naphthalins selbst als *ar*- und als *ac*-Derivate zu betrachten, z. B.:



Experimenteller Teil.

N-Methyl-granatenin, $C_9H_{15}N$.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Pseudopelletierins zur sauerstofffreien Base entstand als Nebenprodukt das Alkamin und zwar nach Willstätter und Veraguth²⁾ ein Gemisch der zwei geometrisch-isomeren *N*-Methyl-granatoline, die dem Tropin und ψ -Tropin entsprechen. Zur Verarbeitung auf das Granatenin hatten wir von

¹⁾ Hierauf soll an Hand einer neu aufgefundenen Isomerieerscheinung in einer späteren Abhandlung eingegangen werden.

²⁾ B. 38, 1984 [1905].

diesem Material 400 g angesammelt, und ferner diene uns dafür das reine ψ -Alkamin, welches wir aus 500 g Pseudopelletierin durch Reduktion in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium gewannen.

Die ungesättigte Base haben Ciamician und Silber¹⁾ durch 15-stündiges Erhitzen des Methyl-granatolins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° im Einschlußrohr erhalten. Wir führen die Wasserabspaltung durch Erhitzen mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure (Badtemperatur 180°) aus, also nach dem Verfahren der Tropicidin-Gewinnung von A. Ladenburg²⁾. Es gibt hier ein noch glatteres Resultat als beim Tropicin³⁾.

Das Methyl-granatenin haben Ciamician und Silber als Flüssigkeit vom Sdp. 186° beschrieben und in der Form von Derivaten analysiert. Unsere Präparate krystallisierten sehr leicht und zeigten bei eingetauchtem Thermometer den Schmp. 17.2—17.4°; den Siedepunkt beobachteten wir unter 9 mm Druck bei 62.0—62.2°, unter 732 mm bei 186—186.5° (Thermometer im Dampf); $d_4^{20} = 0.961$.

0.1635 g Sbst.: 0.4714 g CO₂, 0.1625 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 14.8 cem N (17°, 720 mm).

C₉H₁₅N. Ber. C 78.76, H 11.03, N 10.22.

Gef. » 78.63, » 11.12, » 10.30.

Die schwefelsaure Lösung der Base entfärbt Permanganat, aber nicht Brom.

Das Pikrat bildet schwer lösliche, vierseitige Säulen, die sich erst bei 286° zersetzen. Das Jodmethylat krystallisiert wie Kochsalz. Es ist in Chloroform fast unlöslich, in heißem Alkohol schwer löslich; es löst sich in ca. 3 Tln. Wasser in der Hitze und in 20—25 Tln. bei 20°.

Das Chlorplatinat ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in langen Prismen mit Pyramidenflächen am Ende. Schmp. 221° (unter Zersetzung).

0.1862 g Sbst.: 0.0532 g Pt.

C₁₈H₃₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 28.51. Gef. Pt 28.57.

α -des-Dimethyl-granatenin, C₈H₁₁.N(CH₃)₂.

Das lang gesuchte Analogon von α -des-Methyltropicidin entsteht in reinem Zustand, wenn die Destillation der quaternären Ammoniumbase aus Methyl-granatenin im Vakuum anstatt unter gewöhnlichem Druck ausgeführt wird. Nach dem Einengen der entjodeten Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe genügt für die Spaltung eine Badtemperatur von 100—110° bei einem Druck von 10 mm. Das Destillat wurde in einer gut gekühlten Vorlage in verdünnter Schwefel-

¹⁾ B. 26, 2744 [1893].

²⁾ A. 217, 118 [1882].

³⁾ cfr. R. Willstätter, A. 326, 28 [1902].

säure aufzufangen; daraus isolierten wir die *des*-Base in einer Ausbeute von fast 90% der Theorie. Wir destillierten sie, da beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck die Umwandlung in die β -Base erfolgt, nach dem Trocknen wieder im Vakuum, und zwar aus dem vor kurzem beschriebenen Fraktionierkolben¹⁾, um etwa zurückgebildetes Methylgranatenin abzutrennen. Übrigens konnten wir selbst in einer Portion von mehr als 500 g Jodmethylat aus roher α -Base keine Beimischung der bicyclischen Verbindung nachweisen, obwohl wir in der Behandlung mit Chloroform ein ausgezeichnetes Trennungsvorgehen besitzen. Hingegen ist aus dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Ammoniumhydroxyd bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck viel bicyclisches Amin zurückgebildet worden²⁾.

Das α -Dimethylgranatenin destilliert unter 8 mm Druck konstant bei 71–71.5° (Quecksilber im Dampf) als farbloses, leicht bewegliches und stark lichtbrechendes Öl von $d_4^0 = 0.925$ und $d_4^{20} = 0.910$. Es erstarrt beim Abkühlen nicht; sein Geruch ist schwach und erinnert an *des*-Dimethylpiperidin.

0.1243 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.1262 g H₂O. — 0.2302 g Sbst.: 0.6694 g CO₂, 0.2335 g H₂O. — 0.1429 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 724 mm).

C₁₀H₁₇N. Ber. C 79.39, H 11.34, N 9.27.

Gef. » 79.36, 79.30, » 11.36, 11.35, » 9.38.

Die Base löst Wasser merklich und ist in kaltem Wasser schwer löslich; beim Erwärmen trübt sich die Lösung milchig.

In Salzsäure löst sich die α -Base klar auf, und sie gibt zum Unterschied von β beim Kochen keine Abscheidung von Granatal, indessen ein wenig Granatal-Geruch.

Das Chlorplatinat krystallisierte in schön ausgebildeten, rhombenförmigen Tafeln, die bei 168–169° schmelzen und erst bei etwas höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist in ca. 50 Tln. kaltem, in 9 Tln. kochendem Wasser löslich, in Alkohol sehr schwer löslich.

0.1793 g Sbst.: 0.0489 g Pt.

C₂₀H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 27.38. Gef. Pt 27.27.

Das Jodmethylat ließ sich selbst aus unreiner α -Base leicht in reinem Zustand erhalten, da es in Aceton schon kalt sehr leicht, in Chloroform spielend löslich ist, zum Unterschied vom Jodmethylat des Methylgranatenins und von Tetramethylammoniumjodid, das bei der Einwirkung von Jodmethyl auf β -Dimethylgranatenin entsteht. In Wasser ist das Jodid in der Kälte ziemlich leicht, heiß leicht löslich, noch leichter in Äthyl- und Methylalkohol. Nadeln vom Schmp. 172–173° (unter Zersetzung).

¹⁾ Willstätter, Mayer und Hüni, A. 378, 149 [1910].

²⁾ R. Willstätter und H. Veraguth, B. 38, 1988 [1905]; R. Willstätter und E. Waser, B. 43, 1178 [1910].

0.1974 g Sbst.: 0.1547 g AgJ.

$C_{11}H_{20}NJ$. Ber. J 43.30. Gef. J 43.46.

β -des-Dimethyl-granatenin, $C_8H_{11}.N(CH_3)_2$.

Nach der allgemein üblichen Weise der erschöpfenden Methylierung liefert Methyl-granatenin das von Ciamician und Silber beschriebene Analogon des β -Methyltropidins, das gleich dem letzteren durch Säuren zersetzt wird. Da von der Base noch keine Analyse vorliegt, haben wir sie dafür durch Destillation hinlänglich gereinigt. Der Siedepunkt war, wie schon bekannt ist, nicht scharf, aber die Hauptmenge ging bei 720 mm Barometerstand zwischen 218° und 220° (Quecksilber im Dampf) über als ein farbloses Öl von durchdringendem, unangenehmem Geruch, der Übelkeit verursacht. $D_4^0 = 0.973$, $d_4^{20} = 0.959$.

0.2295 g Sbst.: 0.6702 g CO_2 , 0.2252 g H_2O . — 0.2023 g Sbst.: 16.95 ccm N (16° , 723 mm).

$C_{10}H_{17}N$. Ber. C 79.39, H 11.34, N 9.27.

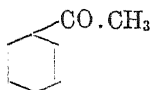
Gef. » 79.64, » 10.98, » 9.23.

Die β -Base ist in Wasser sehr schwer löslich und löst selbst nur sehr wenig Wasser. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich braun und scheidet allmählich ein in Äther unlösliches Harz ab.

Bei der Spaltung mit Salzsäure lieferte das Dimethylgranatenin Granatal, aber nicht in quantitativer Reaktion. Daneben ließ sich merkwürdigerweise eine neue Base isolieren, die schöne Salze bildet. Sie ist von beiden Dimethylgranateninen wie auch vom Methylgranatenin verschieden, ihre Untersuchung haben wir aber noch nicht beendet.

Granatal (Δ^2 -Cyclo-octenon), $C_8H_{12}O$.

Das Granatal von Ciamician und Silber¹⁾ ist ein Homologes des Tropilens. Nachdem G. Merling²⁾ das letztere als Tetrahydro-benzaldehyd betrachtet hatte, vermuteten Ciamician und Silber³⁾ im Granatal ein Tetrahydro-acetophenon:



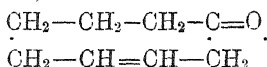
Bei gelinder Reduktion⁴⁾ mit Zinkstaub und Eisessig geht das Tropilen nicht in Hexahydro-benzaldehyd über, sondern in ein ge-

¹⁾ B. 26, 2746 [1893]. ²⁾ B. 24, 3116 [1891]. ³⁾ B. 29, 484 [1896].

⁴⁾ R. Willstätter, Verhandl. d. Ges. D. Naturf. und Ärzte, 70. Vers. zu Düsseldorf 1898, II, 110 und A. 317, 249 [1901].

sättigtes Keton, und zwar ein Isomeres des Suberons. Wir haben angenommen¹⁾, daß Tropilen Δ^1 -Cycloheptonon sei, und daß es infolge einer eigentümlichen Isomerisation bei der Reduktion ein Methyl-cyclohexanon liefere. Diese Auffassung ist vor kurzem von A. Kötzt und R. Rosenbusch²⁾ bestätigt worden, die uns mit der zweckmäßigen Anwendung der Platinmetall-Reduktionsmethode zuvorgekommen sind. Tropilen läßt sich so zum Suberon reduzieren³⁾.

Unsere Betrachtung des Tropilens hat es seit langem wahrscheinlich gemacht, daß das Granatal als Kernhomologes ein Keton des Cyclooctens ist, und zwar, da es bei der Oxydation⁴⁾ mit Permanganat nur Adipinsäure, nicht Pimelinsäure liefert, Δ^2 -Cyclooctenon:



In der Tat läßt es sich mit Platin und Wasserstoff bequem zum Cyclo-octanon reduzieren, welches hierdurch viel leichter zugänglich wird und reiner entsteht als nach den früheren Methoden.

Das angewandte Granatal war unter 8 mm Druck bei 73.3–74.0° (Quecksilber im Dampf bis 40°) destilliert; $d_4^{20} = 1.005$, $d_4^{20} = 0.990$. Wir vermischten 10 g von dem ungesättigten Keton unverdünnt mit 1 g Platinmohr und erzielten leicht die Sättigung mit Wasserstoff. Bei der Destillation des gebildeten Azelaons ging die Hauptfraktion unter 13 mm Druck bei 78.6–78.8° (Quecksilber im Dampf bis 60°) über, unter 713 mm bei 198–200° (korr. Sdp. 200–202°). Sie kristallisierte sofort und zeigte bei eingetauchtem Thermometer den Schmp. 29.5°, der sich durch Abpressen der Substanz auf Ton erhöhte auf 32.3–32.8°. O. Wallach⁵⁾ hat bei seinem durch das Oxim gereinigten Präparat den Schmp. 25–26° (nach Abpressen) beobachtet.

Es scheint, daß auch das Granatal bei der Reduktion Isomerisation erleiden kann; sogar bei der Behandlung mit Platin und Wasserstoff enthielt der Vorlauf des Azelaons eine Beimischung. Wir beabsichtigen, diese Frage weiter zu untersuchen.

Cyclo-octatrien, C_8H_{10} .

Bei dem Zerfall der quaternären Base aus α -Dimethylgranatenin entsteht neben Trimethylamin das Cyclooctatrien in reinem Zustand,

¹⁾ B. 31, 1545 [1898].

²⁾ B. 44, 464 [1911].

³⁾ Es ist höchstwahrscheinlich, daß Kötzt und Rosenbusch Suberon erhalten haben, zum Beweise ist es aber nicht ganz ausreichend, wenn nur das Semicarbazon beschrieben wird, dessen Schmelzpunkt um 4° tiefer liegt als der des Hexahydrobenzaldehyd-semicarbazons.

⁴⁾ G. Ciamician und P. Silber, B. 29, 484 [1896].

⁵⁾ A. 353, 330 [1907].

namentlich, wenn die Destillation im Vakuum ausgeführt wird. Die Anwendung von vermindertem Druck bedeutet allgemeiner für die höher molekularen Verbindungen eine Verbesserung der Methode des erschöpfenden Methylierens. Die Badtemperatur brauchte nur auf etwa 100°, zum Schluß auf 115° gesteigert zu werden; die mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Vorlage wurde sorgfältig gekühlt. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff betrug z. B. aus 50 g Jodmethylat 12.9 g (Hauptfraktion bei nochmaliger Destillation im Vakuum) entsprechend 72% der Theorie, bei größeren Chargen war sie eher geringer. Wir haben in zehn Versuchen 133 g Cyclooctatrien dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff wurde rasch isoliert und verarbeitet oder wenigstens in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt; beim Stehen bildet er, wenn Luftzutritt nicht vermieden wird, gallertige Häutchen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillierten wir ihn nochmals im Vakuum. Er siedet scharf bei 31.2—31.8° unter 8 mm, bei 33.5° unter 11 mm Druck (Quecksilber im Dampf); zum Schluß stieg die Temperatur etwas höher, weil die letzten Reste schwer aus einem gelatinösen Rückstand herausdestillierten. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt bei 147.2—148.2° (korr.).

0.1728 g Sbst.: 0.5716 g CO₂, 0.1488 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 0.4786 g CO₂, 0.1222 g H₂O.

C₈H₁₀. Ber. C 90.50, H 9.50.
Gef. » 90.22, 90.52, » 9.64, 9.48.

Das Cyclooctatrien ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von süßlichem Geruch, der an β-Cyclooctadien erinnert und Kopfschmerzen verursacht. Obwohl der Kohlenwasserstoff konjugierte Doppelbindungen enthalten muß, nämlich mindestens ein Paar, zeigt die Molekularrefraktion keine und die Molekulardispersion¹⁾ keine bedeutende Exaltation. Die Linien des Wasserstoffspektrums treten bei dem Kohlenwasserstoff wie bei Zimtsäureester in umgekehrter Reihenfolge auf. Unsere Bestimmung erfordert Nachprüfung, da sie nur mit einem Präparate ausgeführt worden ist; die Linie G₁ konnte, da sie sehr lichtschwach war, nur annähernd bestimmt werden.

Das spezifische Gewicht ist viel höher als das der Cyclooctadiene (α : $d_4^0 = 0.884$, β : 0.887) und auch etwas höher als das des Tropilidens ($d_4^0 = 0.908$). $n_D^0 = 0.925$, $d_4^{20} = 0.909$ (0.9086).

$n_C^{20} = 1.52281$, $n_D^{20} = 1.52810$, $n_F^{20} = 1.54131$, $n_G^{20} = 1.55322$.

¹⁾ Vergl. K. Auwers und F. Eisenlohr, B. 43, 806, 1545 [1910] und das Refraktometrische Hilfsbuch von A. Roth und F. Eisenlohr, Leipzig 1911.

Gef.	$M_z = 35.65$	$M_D = 35.95$	$M_{\beta-\alpha} = 1.05$	$M_{\gamma-\alpha} = 1.72$
Ber. f. C_8H_{10} ¹⁾	$\gg = 35.28$	$\gg = 35.54$	$\gg = 0.84$	$\gg = 1.34$
	$EM = +0.37$	$\gg = +0.41$	$\gg = +0.21$	$\gg = 0.38$
	$EZ = +0.35$	$\gg = +0.39$	$\gg = 20\%$	$\gg = 22\%$

Reduktion nach der Platinmethode. Der Kohlenwasserstoff enthält den unversehrten Achtring ohne Brückenbindung, denn er addiert drei Mole Wasserstoff und liefert reines Cyclo-octan. Wir haben 2 g frisch destilliertes Trien unverdünnt mit 0.4 g Platinmohr versetzt und mit Wasserstoff gesättigt. Das gegen Kaliumpermanganat beständige Reduktionsprodukt zeigte den richtigen Sdp. 149—150.3° (korr.) und es krystallisierte; der Schmelzpunkt bei eingetauchtem Thermometer lag nur wenig zu tief, nämlich bei 11.6—11.8°, während unser reinstes Präparat ¹⁾ bei 14° schmolz.

0.1410 g Sbst.: 0.4419 g CO_2 , 0.1790 g H_2O .

C_8H_{16} . Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. \gg 85.47, \gg 14.21.

Bei der Oxydation des gesättigten Kohlenwasserstoffs mit konzentrierter Salpetersäure entstand nur reine Korksäure vom Schmp. 139.5°.

Cyclo-octatrien-dibromid (Dibrom-cyclo-octadien), $C_8H_{10}Br_2$.

Die Addition von Brom verläuft glatt nach dem Vorbild der Gewinnung des Butadien-dibromids von Thiele ²⁾ und des Dibrom-cycloheptens von Willstätter ³⁾. Wichtig ist sorgfältiger Ausschluß von Feuchtigkeit und die Reinheit des Chloroforms.

10.6 g Cyclooctatrien verdünnten wir mit etwa 106 g alkoholfreien Chloroforms. Bei —5 bis —10° ließen wir während 3 Stunden durch den Frankensteinschen Rührer 16 g Brom, gelöst in 80 g Chloroform, einfließen. Das Brom verschwand ohne die geringste Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb das Bromid, schwach bräunlich gefärbt, in theoretischer Ausbeute. Bei der Destillation im Vakuum bleibt die Substanz, obwohl sie schön übergeht, nicht ganz unverändert: das rohe Bromid liefert nämlich mit Dimethylamin glatt das Diamin, aus destilliertem Bromid entstand daneben stets Monoamin.

Das Dibromid siedet unter 9 mm Druck bei 129.5—130°, unter 14 mm bei 136—137.5° und destilliert als wasserhelles Öl, indem es

¹⁾ B. 43, 1181 [1910]. ²⁾ A. 308, 339 [1899]. ³⁾ A. 317, 256 [1901].

einen schwarzen Rückstand hinterläßt; schon in der Vorlage färbt es sich gelblich und beim Stehen dunkelbraun. Gegen Luftsauerstoff ist es nämlich ähnlich den Hydrobromiden des Cyclooctadiens merkwürdig unbeständig; es wird dadurch sofort gebräunt wie die ungesättigten Basen, die aus dem Bromid mit Dimethylamin entstehen. Auch im zugeschmolzenen Rohr läßt es sich nicht längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Der Geruch des Bromides ist rettichähnlich und süßlich, es reizt die Schleimhäute stark.

Mit Äther und Chloroform ist die Substanz mischbar, in den Alkoholen leicht löslich. $D_4^0 = 1.762$.

0.3951 g Sbst.: 0.5572 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{10}Br_2$. Ber. Br 60.11. Gef. Br 60.02.

Dimethylamino-cyclo-octatrien, $C_8H_9.N(CH_3)_2$.

Als Nebenprodukt beim Erhitzen des Cyclooctatrien-bromides mit Dimethylamin entstand eine Base, die von der Tetramethyldiamino-Verbindung durch fraktionierte Destillation im Vakuum leicht getrennt werden kann. Sie geht unter 10 mm Druck zwischen 81^0 und 91^0 als farbloses, leicht bewegliches Öl über. $D_4^0 = 0.946$, $d_4^{20} = 0.934$. Siedepunkt und Dichte liegen zwischen den Konstanten der beiden um zwei Wasserstoffatome reicheren *des*-Basen.

0.1526 g Sbst.: 13.05 ccm N (13^0 , 720 mm).

$C_{10}H_{15}N$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.52.

Die Base ist in kaltem Wasser merklich löslich, schwerer in warmem; dasselbe gilt für die Löslichkeit von Wasser in ihr. Sie zeigt gegen Sauerstoff die gleiche Empfindlichkeit wie das Diamin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bleibt sie wie α -*des*-Dimethylgranatenin unverändert.

Das Chlorplatinat krystallisiert aus Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, in kurzen, oft schief abgeschnittenen, vierseitigen Prismen. Schmp. (unter Zersetzung) 200^0 .

0.1390 g Sbst.: 0.0384 g Pt.

$(C_{10}H_{15}N)_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 28.10. Gef. Pt 27.63.

Das Jodmethylat ist vom Derivat des α -Dimethylgranatenins ganz verschieden. Es ist nämlich in Chloroform äußerst schwer löslich. Aus Wasser, worin es in der Hitze ziemlich schwer, kalt schwer löslich ist, krystallisiert es in federförmigen Aggregaten von Prismen. Schmp. $224-225^0$ (unter Zersetzung).

0.1328 g Sbst.: 0.1067 g AgJ.

$C_{11}H_{18}NJ$. Ber. J 43.61. Gef. J 43.43.

Tetramethyldiamino-cyclo-octadien, $C_8H_{10}[N(CH_3)_2]_2$.

Da beim Erhitzen des Cyclooctatrien-dibromids mit benzolischer Dimethylamin-Lösung ein Gemisch von Diamin mit dem beschriebenen Monamin entsteht, ziehen wir die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor. Sie wird zwar selbst bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses von Dimethylamin nicht quantitativ, aber sie verläuft ganz glatt unter Ersatz beider Bromatome durch Aminogruppen, wenn man mit dem nicht destillierten Bromid arbeitet. Die reine Hauptfraktion von destilliertem Dibromid läßt hingegen stets eine geringe Menge (10 % ungefähr) von Dimethylamino-cyclooctatrien entstehen.

Wir vermischten 85 g Dibromid langsam unter sorgfältiger Kühlung mit 416 g 20-proz. Lösung von Dimethylamin in Benzol (d. i. 6 Mole $NH(CH_3)_2$) und ließen die Flüssigkeit, in der rasch Dimethylamin-Bromhydrat auskristallisierte, anfangs in der Kältemischung und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Ansäuern und Abheben des Benzols trennten wir das Reaktionsprodukt von unverändertem Bromid. Beim Abdampfen der benzolischen Schicht hinterblieben davon 13 g, die in konzentrierter Lösung aufs neue mit Dimethylamin reagierten. Aus der sauren Lösung isolierten wir das Diamin in einer Ausbeute von 42 g (d. i. 68% der Theorie).

Das Diamin stellt ein schwach gelbliches Öl dar, das bei tiefer Temperatur gelatineartig erstarrt. Sein Geruch ist narkotisch. Eigentümlich ist seine außerordentliche Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff; es färbt sich rasch dunkelbraun, ähnlich wie die Pyrrole, zeigt aber nicht deren Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren. Die Base ist in Wasser nicht gerade leicht, aber beträchtlich löslich, in der Hitze ein wenig schwerer. Andererseits löst sie viel Wasser auf, doch erfolgt schon bei gelindem Erwärmen Entmischung.

Das Diamin destilliert in der Hauptmenge konstant bei 126—127° unter 14 mm Druck; $d_4^0 = 0.944$, $d_4^{20} = 0.935$.

0.1897 g Sbst.: 0.5178 g CO_2 , 0.1981 g H_2O . — 0.2186 g Sbst.: 28.4 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{12}H_{22}N_2$. Ber. C 74.15, H 11.42, N 14.43.

Gef. » 74.44, » 11.69, » 14.35.

Das Diamin ist ohne eine weitere Reinigung wahrscheinlich nicht homogen, sondern es scheint in der Hauptmenge aus einer gegen Säure beständigen, in geringer Menge aus einer leicht hydrolytisch spaltbaren Base zu bestehen. Als wir die Substanz einige Minuten mit 2-n. Salzsäure kochten, entstand wie bei der Tropilen- und der Granatal-Spaltung ein intensiv riechendes, stickstoffreies Öl (weniger als 10 %). Das aus der sauren Lösung wieder isolierte Diamin ist

gegen Mineralsäuren in der Hitze beständig, scheint also einheitlich zu sein. Auch die unten beschriebenen quaternären Verbindungen sind einheitlich.

Das Chlorplatinat ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerer löslich und krystallisiert in prismatischen Aggregaten. Es schwärzt sich bei 210° und zersetzt sich bei 220° .

0.1503 g Sbst.: 0.0480 g Pt.

$C_{12}H_{24}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 32.29. Gef. Pt 31.94.

Das Brommethylat, $C_8H_{10}[N(CH_3)_3Br]_2$, erhielten wir übereinstimmend aus der Base mit Brommethyl (Analysen I, II) und unmittelbar aus dem Cyclooctatrien-bromid mit alkoholischer Trimethylaminlösung (Analyse III). Es ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert aus warmer äthyl- oder methylalkoholischer Lösung in schönen, glänzenden, vierseitigen Prismen, welche hygroskopisch sind. Schmp. $195-196^{\circ}$ unter Zersetzung. Beim Kochen mit 50-proz. Kalilauge erfolgt Spaltung.

I. 0.1992 g Sbst.: 0.1941 g AgBr. — II. 0.1433 g Sbst.: 0.1464 g AgBr. — III. 0.2065 g Sbst.: 0.2008 g AgBr.

$C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Ber. Br 41.62. Gef. Br I. 41.67, II. 41.65, III. 41.38.

Das entsprechende Jodid ist in Wasser spielend, in Chloroform äußerst schwer löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in großen, breiten Spießen vom Schmp. $170-171^{\circ}$ (unter Zersetzung).

Das platinchlorwasserstoffsäure Salz der Diammoniumbase, $C_8H_{10}[N(CH_3)_3]_2Cl_6Pt$, ist in $200-250$ Tln. kalten Wassers löslich, auch schwer in warmem. Daraus krystallisiert es prächtig in kurzen, monoklinen Prismen und Tafeln mit vorwiegend rechtwinkliger Begrenzung, oft mit einschlingenden Winkeln. Es ist krystallwasserfrei; einen Schmelzpunkt zeigt das Salz nicht, es schwärzt sich von 225° an.

I. 0.2015 g Sbst.: 0.0617 g Pt. — II. 0.1763 g Sbst.: 0.0543 g Pt.

$C_{14}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 30.85. Gef. Pt I. 30.62, II. 30.80.

Tetramethyldiamino-cyclo-octan, $C_8H_{14}[N(CH_3)_2]_2$.

Nach unserem früher beschriebenen Verfahren ¹⁾ der Reduktion ungesättigter Basen läßt sich das Diamin zwar langsam, aber vollständig reduzieren. Die gesättigte Base, die in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig war, zeigte nicht die Sauerstoff-Empfindlichkeit des Diaminodiens. Sie destillierte unter 718 mm Druck bei $259-261^{\circ}$ als ein schwach gelbliches Öl von mittlerer Konsistenz und schwachem, nicht unangenehmem Geruch. $D_4^0 = 0.926$, $d_4^{20} = 0.913$.

0.1754 g Sbst.: 0.4658 g CO_2 , 0.2079 g H_2O .

$C_{12}H_{26}N_2$. Ber. C 72.64, H 13.22.

Gef. » 72.43, » 13.26.

¹⁾ B. 43, 1176 [1910].

Kohlenwasserstoff C_8H_8 aus Cyclo-octatrien-dibromid mit Chinolin.

Bei vorsichtigem Erwärmen des Bromides mit der 4-fachen Menge trocknen Chinolins trat bei $150-170^\circ$ Badtemperatur die Reaktion ein, bei welcher der Kolbeninhalt sich dunkel färbte. Bei 200° Außentemperatur ging die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes über. Wir erhitzen, bis nur reines Chinolin destillierte, und fingen das Übergehende in verdünnter Schwefelsäure auf. Der Kohlenwasserstoff wurde in einem Tropftrichterchen unverdünnt abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum über Natrium destilliert. Die Ausbeute an destilliertem Präparat betrug bei mehreren Versuchen nur 20 % der Theorie, z. B. 1.3 g aus 16.3 g Dibromid.

Der Kohlenwasserstoff destillierte konstant in engen Grenzen, unter 10 mm Druck zwischen 31.6° und 32.8° ; bei 737 mm Barometerstand fanden wir den Siedepunkt nach Schleiermacher bei $142.8-143.8^\circ$. $D_4^{20} = 0.927$, $d_4^{20} = 0.912$. Die Lichtbrechung ist außerordentlich stark; die 4 Linien des Wasserstoffspektrums erscheinen im Refraktometer wie beim Zimtsäureester und bei Cyclooctatrien in umgekehrter Reihenfolge.

$$n_C^{20} = 1.53460, n_D^{20} = 1.54107, n_F^{20} = 1.55764, n_G^{20} = 1.57243.$$

Für die Analyse haben zwei verschiedene Präparate gedient.

I. 0.1846 g Sbst.: 0.6220 g CO_2 , 0.1347 g H_2O . — II. 0.0754 g Sbst.: 0.2548 g CO_2 , 0.0517 g H_2O .

C_8H_8 . Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » I. 91.89, II. 92.16, » I. 8.16, II. 7.67.

Der Kohlenwasserstoff ist farblos, sein Geruch ist schwächer als der des Tetraens und erinnert auffallend an Benzol. Bei längerem Stehen in geschlossenem oder offenem Gefäß beobachteten wir keine Veränderung, nach mehreren Wochen war der Siedepunkt noch der gleiche.

Brom addiert der Kohlenwasserstoff momentan, und er ist auch gegen Permanganat ganz unbeständig.

Infolge der Reduktion mittels der Platinmethode existieren in dem Molekül C_8H_8 Brückenbindungen, und die Substanz ist wahrscheinlich nicht einheitlich. Ihr gesättigtes Hydroderivat, das in seinen Eigenschaften dem Bicyclooctan nahesteht, ist nämlich nach der Analyse ein Gemisch etwa gleicher Teile von Bicyclo-octan (C_8H_{14}) und Tricyclo-octan (C_8H_{12}).

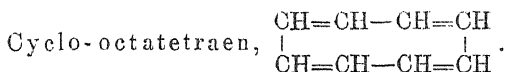
0.0978 g Sbst.: 0.3153 g CO_2 , 0.1015 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.18, H 12.81.

C_8H_{12} . » » 88.81, » 11.19.

Gef. » 87.92, » 11.61.

Der reduzierte Kohlenwasserstoff siedet unter 728 mm Druck bei 136° (nach Schleiermacher); bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert er keine Korksäure, sondern eine Säure, welche höher als die aliphatischen Dicarbonsäuren schmilzt.



Das Jodmethylat aus 35 g in der Kälte dargestellten Tetramethyldiamino-cyclooctadiens haben wir mit Silberoxyd entjodet und die Lösung vorsichtig bei 30–35° Badtemperatur im Vakuum bis auf ca. 100 ccm eingengt, was nicht ohne lästiges Schäumen möglich war. Die Lösung wurde dann aus einem kleinen Rundkolben (300–400 ccm) im Vakuum der Geryk-Ölpumpe weiter destilliert. Für den Zerfall der Ammoniumbase genügte eine Badtemperatur von 85–95°; während im Vakuum der Wasserstrahlpumpe Erhitzen auf 110° erforderlich war. Die Vorlage ist mit Kohlensäure-Äther gekühlt worden; in ihr verdichtete sich das Destillat als Eis, auf dem gelbe Öltropfen schwammen. Eine zweite Vorlage mit konzentrierter Schwefelsäure diente zur Absorption von Trimethylamin. Im Destillationskolben hinterblieb bei der Darstellung des Tetraens viel mehr brauner Rückstand als sonst beim Zerfall quaternärer Ammoniumbasen.

Nach Beendigung der Destillation gaben wir Äther und verdünnte Schwefelsäure in die Vorlage und trennten sogleich einen Teil der ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffs ab (ca. 1 g enthaltend, d. i. fast $\frac{2}{3}$ der Ausbeute) für die Hydrierung nach der Platinmethode. Die größere Menge Kohlenwasserstoff wurde in ätherischer Lösung kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet, eingedampft und unter 14 mm Druck destilliert. Der Kohlenwasserstoff ging scharf bei 36.2–36.4° über (1.5 g) in Tropfen von gleichmäßig gelber Farbe, die sich bei wiederholtem Destillieren nicht änderte. Im Kolben hinterblieb etwas sirupöser Rückstand.

Bei einer anderen Darstellung beobachteten wir unter 17 mm Druck den Sdp. 42.2–42.4°.

Mit dem Präparate unseres Hauptversuchs ist die Bestimmung I. (Kugel im Rohr zertrümmert) ausgeführt worden; die anderen Analysen rühren von den Vorversuchen her (II. vom letzten, III. vom vorletzten Vorversuch), also von Präparaten, welche ähnliche Eigenschaften zeigten, aber etwas zu wenig Wasserstoff aufnahmen. Bei der Bestimmung III. ist die Kugel nicht zertrümmert worden; sie enthielt nach der Verbrennung Kohle, und es ist damit eine ergänzende Verbrennung ausgeführt worden.

I. 0.1543 g Sbst.: 0.5213 g CO₂, 0.1076 g H₂O.
 II. 0.0951 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — III. 0.1183 g Sbst.:
 0.3926 + 0.0056 g CO₂, 0.0820 g H₂O.

C₈H₈. Ber. C 92.25,

H 7.75.

Gef. » I. 92.14, II. 91.94, III. 91.80, » I. 7.80, II. 7.66, III. 7.76.

Die Dichte und die Brechungskonstante sind sofort nach der Destillation bestimmt worden.

$D_4^0 = 0.943$, $d_4^{20} = 0.925$. Nach dreitägigem Stehen im Pyknometer war die Dichte noch 0.942 (d_4^0) und 0.925 (d_4^{20}). Das Präparat eines Vorversuches zeigte $d_4^0 = 0.940$ und $d_4^{20} = 0.921$.

Die Refraktion kann zunächst nur für Natriumlicht angegeben werden, da wir mit den Wasserstofflinien H_α, H_β und H_γ ein zu verschwommenes Bild erhielten¹⁾. Die Molekularrefraktion des Tetraens (M_D) zeigt keine Exaltation, sie stimmt noch genauer für den berechneten Wert als die Refraktion des Cyclooctatriens.

$n_D^{20} = 1.5389$; Mol.-Ref. gef. 35.20, ber. C₈H₈ [4] 35.24. (Mit dem Präparat des letzten Vorversuchs wurde bestimmt: $n_D^{20} = 1.5382$; Mol.-Ref. 35.34.)

Das Cyclo-octatetraen ist gelb wie eine ätherische *p*-Chinolösung (etwas intensiver gelb als eine 2-proz. Lösung; unser vorletztes Präparat war dieser Lösung farbäquivalent). Es besitzt starken, süßlichen Geruch, der Kopfschmerz verursacht; der Geruch ist intensiver als der des Cyclooctatriens (und β -Diens) und überdeckt den Äthergeruch. Beim Stehen in einem Luft enthaltenden Probierglase (im Pyknometer sehr langsam) trübt sich die Flüssigkeit und scheidet amorphe Flocken ab, die in Äther unlöslich, in Xylol löslich sind. Der Kohlenwasserstoff, mit Chloroform verdünnt, addiert augenblicklich ohne Entbindung von Bromwasserstoff viel Brom; in Eisessiglösung reduziert er Permanganat ganz energisch. Beim Eintragen in Salpeterschwefelsäure unter Kühlung liefert die Substanz nur ein bräunliches Harz.

Reduktion des Cyclo-octatetraens mit Hilfe von Platin.

Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde sofort nach der Gewinnung mit 1 g Platinmohr versetzt und unter Schütteln mit Wasserstoff bearbeitet, den sie begierig absorbierte. Die gelbe Lösung entfärbte sich dabei bald. Da die angewandte Substanzmenge nicht genau bekannt war, haben wir den aufgenommenen Wasserstoff nicht direkt, sondern durch Elementaranalyse des Reduktionsprodukts

¹⁾ Bei der Fortsetzung der Arbeit wird die Refraktion mit einem anderen Prisma des Pulfrich-Apparates geprüft werden.

bestimmt. Dieses ging unter 720 mm Druck zwischen 145° und 147° über (Siedepunkt des Cyclo-octans bei diesem Druck 147—148°) und besaß das spez. Gewicht 0.855 (d_4^0) und 0.841 (d_4^{20}) anstatt $d_4^{20} = 0.839$.

0.1012 g Sbst.: 0.3182 g CO₂, 0.1297 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.61, H 14.39.

Gef. » 85.75, » 14.34.

Das Cyclo-octan krystallisierte nicht, es war also nicht vollkommen rein. Entweder ist unserem Cyclooctatetraen noch immer eine sehr kleine Menge von bicyclischem Isomerem beigemischt gewesen, oder die Reduktion nach der Platinmethode hat eine Verunreinigung bewirkt. In den Untersuchungen von Willstätter und Veraguth¹⁾ und Kametaka²⁾ war die Methode von Sabatier und Senderens für die Cyclooctene angewandt worden. Cyclooctan entstand so nie in reinem Zustand, es wurde teilweise (wie auch Cycloheptan) isomerisiert, wahrscheinlich zu methylierten Cyclohexanen. Hingegen haben wir reines Cyclooctan aus Cycloocten nach der Platinmethode gewonnen. Im vorliegenden Falle kann aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff, allerdings nur zum kleinsten Teile, ein bicyclisches Produkt entstanden oder es kann eine Isomerisation des Achtringes wie bei der Sabatier-Senderens-Methode, aber nur in Spuren, eingetreten sein.

Die Oxydation des Cyclo-octans aus dem Tetraen mit konzentrierter Salpetersäure hat Korksäure geliefert. Das Rohprodukt schmolz ein wenig zu tief, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser war die Säure rein und bildete federförmige Aggregate vom Schmp. 139—140°.

Mit dem isolierten Cyclooctatetraen haben wir die gleiche Reduktion erst nach dreitägigem Stehen vorgenommen, um zu ermitteln, ob in dieser Zeit ein nachweisbarer Betrag von bicyclischem Kohlenwasserstoff entstanden war. $\frac{3}{4}$ g Kohlenwasserstoff wurden ebenfalls in ätherischer Lösung hydriert, was 6 Stunden in Anspruch nahm. Das Volumen des absorbierten Wasserstoffs betrug nicht ganz so viel als für 4 Mole berechnet war. Der Siedepunkt des gesättigten Präparates war etwas zu tief, die Dichte ein wenig zu hoch, nämlich $d_4^0 = 0.857$, $d_4^{20} = 0.845$. Alle diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Cyclo-octan eine Beimischung von Bicyclo-octan enthielt, und die Analyse bestätigt dies.

0.1333 g Sbst.: 0.4201 g CO₂, 0.1655 g H₂O.

C₈H₁₆. Ber. C 85.61, H 14.39.

C₈H₁₄. » » 87.18, » 12.82.

Gef. » 85.95, » 13.89.

¹⁾ B. 40, 968 [1907]. ²⁾ B. 41, 1480 [1908].

Viel ungünstiger war das Ergebnis der Hydrierung mit den Präparaten unserer Vorversuche, bei welchen die Spaltung der quaternären Ammoniumbase nur im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vorgenommen worden ist. Die Vorlage ist nur mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, der Kohlenwasserstoff in Substanz isoliert und zweimal im Vakuum destilliert worden. Nach 5 Stunden haben wir die Reduktion begonnen, die Hydroderivate waren zufolge den Analysen Gemische von viel Bicyclooctan und wenig Cyclooctan.

I. 0.0954 g Sbst.: 0.3031 g CO₂, 0.1132 g H₂O. — II. 0.0976 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

Gef. I. C 86.65, H 13.28.

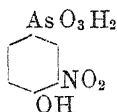
» II. » 86.93, » 13.09.

456. L. Benda und A. Bertheim: Über Nitro-oxy-aryl-arsinsäuren¹⁾.

[Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur, und aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. November 1911.)

Unter den Derivaten der *p*-Oxyphenyl-arsinsäure, die auf Veranlassung von Ehrlich zu chemo-therapeutischen Zwecken dargestellt wurden, beansprucht, als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Heilmittels Salvarsan, die Mononitro-oxyphenyl-arsinsäure besonderes Interesse. Sie wurde zunächst durch geeignete Nitrierung der Phenol-arsinsäure erhalten und besitzt die Konstitution

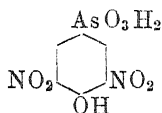


einer 4-Oxy-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure. Diese Orientierung der Nitro-Gruppe wird bewiesen durch die in der folgenden Abhandlung²⁾ zu beschreibende Bildungsweise derselben Nitrophenol-arsinsäure aus Nitro-arsanilsäure. Man darf wohl annehmen, daß auch eine zweite Nitrogruppe beim Eintritt in das Molekül der *p*-Oxyphenyl-arsinsäure in gleicher Weise orientiert wird, wie die

¹⁾ Vergl. hierzu D. R.-P. 224953 der Farbwerke Höchst vom 10. 6. 1909 (6. 8. 1910).

²⁾ Vergl. S. 3449 dieses Heftes.

erste; danach würde also der durch energischere Nitrierung erhaltenen Dinitro-Verbindung die Konstitution



einer 3,5-Dinitro-4-oxy-phenyl-1-arsinsäure zukommen. — Endlich ist das Nitrierungsprodukt der *o*-Kresol-arsinsäure als 3-Nitro-4-oxy-5-methyl-phenyl-1-arsinsäure anzusprechen.

Experimentelles.

4-Oxy-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure.

Da die Darstellung der freien *p*-Oxyphenyl-arsinsäure wegen ihrer großen Löslichkeit mit Verlusten verknüpft ist, so geht man zweckmäßig von ihrem Mononatriumsalz ¹⁾ aus, das zunächst auf dem Wasserbade getrocknet wird. Zur Nitrierung rührt man 144 g des trocknen Salzes unter Kühlen im Kältegemisch portionsweise in 450 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein. Nun wird unter fortgesetztem Rühren die theoretische Menge Salpetersäure [39 ccm vom spez. Gew. 1.4], vermisch mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, eingetropft, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Ist alle Nitriersäure zugegeben, so läßt man, immer unter Rühren, die Temperatur im Verlauf von mehreren Stunden auf ca. + 10° steigen und gießt dann in 2250 ccm Wasser. Nach 24—48-stündigem Stehen wird die abgeschiedene Nitrosäure abgesaugt, zunächst mit gesättigter Kochsalzlösung annähernd schwefelsäurefrei, dann mit Wasser salzfrei gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 65—75 % der Theorie; durch Einengen des wäßrigen Waschwassers wird noch ein kleiner Anteil gewonnen. Bei genauer Einhaltung der obigen Vorschrift ist das Produkt frei von Dinitro-Verbindung ²⁾.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert.

0.1536 g Sbst.: 0.1546 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 5.9 ccm N (20°. 721 mm). — 0.2023 g Sbst.: 0.1214 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₅O₆NAs (263). Ber. C 27.37, H 2.28, N 5.32, As 28.52.

Gef. » 27.45, » 2.90, » 5.35, » 28.97.

Mononitro-oxy-phenyl-arsinsäure bildet fast weiße, ährenartige Gebilde oder derbe, bernsteinfarbene Prismen, die sich beim Erhitzen

¹⁾ B. 41, 1854 [1908].

²⁾ Über den qualitativen Nachweis der letzteren vergl. den Abschnitt über Dinitro-oxy-phenylarsinsäure.

unter Feuererscheinung zersetzen. Die Substanz ist ziemlich löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren fast verschwindet; in kaltem Wasser löst sie sich wenig, noch weniger in wäßrigen Mineralsäuren. Sie ist ferner leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig, 50-prozentiger Essigsäure, nicht löslich in Äther und Essigester. In Alkalien löst sich die Säure mit intensiv gelber Farbe. Durch Anwendung von entsprechenden Mengen Natronlauge und Füllen mit Alkohol konnte ein Mononatriumsalz (hellgelb, Reaktion sauer), ein Dinatriumsalz (orangefarben, Reaktion neutral) und ein Trinatriumsalz (Reaktion alkalisch auf Lackmus, neutral auf Phenolphthalein) erhalten werden. Von dem Trinatriumsalz wurden zwei Formen beobachtet: eine orangefarbene und eine schön rote, die aus der ersteren beim Erwärmen mit Alkohol, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, entstand. Diese rote Salz stellt möglicherweise die *aci*-Form¹⁾ dar; durch trocknes Erhitzen ging es wieder in die orangegelbe Modifikation über.

p-Toluol-sulfosäureester der 4-Oxy-3-nitro-phenyl-arsinsäure.

Zu einer Lösung von 26.3 g Nitrophenol-arsinsäure in 250 ccm Wasser und 160 ccm 10-prozentiger Sodalösung gab man 21 g *p*-Toluolsulfochlorid und digerierte unter Turbinieren bei 70°, bis die Öltropfen des Chlorids verschwunden waren. Die filtrierte Flüssigkeit wurde nun in 150 ccm eiskalter $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Zur Befreiung von Ausgangsmaterial löste man das Rohprodukt (19.2 g) in 45 ccm Methylalkohol und trug diese Lösung in ca. 1600 ccm heißes Wasser ein, worauf der reine Toluolsulfosäureester in prächtig silberglänzenden, ungefärbten Blättchen sich ausschied; Schmp. 171° nach vorherigem Erweichen. Die Ausbeute betrug gegen 40% der Theorie.

0.1330 g Sbst.: 0.1818 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 3.7 ccm N (15°, 718 mm). — 0.2466 g Sbst.: 0.0910 g Mg₂As₂O₇. — 0.4260 g Sbst.: 0.2468 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₈NaAsS (417). Ber. C 37.41, H 2.88, N 3.36, As 17.99, S 7.67.

Gef. » 37.28, » 3.06, » 3.44, » 17.82, » 7.96.

Der Ester ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, warmem Aceton, Eisessig, weniger in Essigester, sehr schwer in Wasser. Er wird sehr leicht verseift; zwar in Bicarbonat löst er sich farblos (Unterschied von der Nitrophenol-arsinsäure). Löst man ihn aber in kaustischem Alkali, so ist die Flüssigkeit fast sofort gelb und nach kurzem Stehen in der Kälte gelborange, im Farbton von den alkalischen Lösungen der Nitrophenol-arsinsäure nicht zu unterscheiden.

¹⁾ Vergl. Hantzsch, B. 39, 1073, 1084 [1906].

4-Oxy-3.5-dinitro-phenyl-1-arsinsäure.

In 60 ccm konzentrierte Schwefelsäure rührte man unter Kühlung portionsweise 19.2 g getrocknetes *p*-oxyphenyl-arsinsaures Natrium ein. Hierauf ließ man unter Rühren 4 Mole Salpetersäure [13.4 ccm Säure vom spez. Gew. 1.52] eintropfen, wobei die Temperatur zwischen $+15^{\circ}$ und $+20^{\circ}$ gehalten wurde. Nachdem die Salpetersäure ganz zugegeben war, rührte man noch etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und goß dann in 300 ccm Wasser. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde die in kleinen, gelblichen, rautenförmigen Platten auskristallisierte Dinitrosäure abgesaugt und, wie bei der Mononitro-Verbindung beschrieben, von den anhaltenden Mineralsäuren befreit. Ausbeute 17.9 g = 72.65 % der Theorie.

0.1416 g Sbst.: 11 ccm N (16° , 758 mm). — 0.2676 g Sbst.: 0.1349 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$ (308). Ber. N 9.09, As 24.35.

Gef. » 9.15, » 24.34.

Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure zeigt ähnliche Löslichkeitverhältnisse wie die Mononitro-Verbindung, gibt aber mit Wasser eine viel intensiver gefärbte Lösung. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter lebhaftem Geprassel und Feuererscheinung. Ihre orangegelbe, alkalische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Natriumhydrosulfit dunkelrot; da die Mononitrosäure unter gleichen Umständen keine Farbenänderung zeigt, so läßt sich diese Reaktion sowohl zur Unterscheidung der beiden Nitro-Produkte als auch zum Nachweis von Dinitro-Produkt in einem Gemisch beider Verbindungen verwerten¹⁾).

Nitro-*o*-kresol-arsinsäure,

3-Nitro-4-oxy-5-methylphenyl-1-arsinsäure.

o-Kresol-arsinsäure²⁾ wurde genau nach der Vorschrift nitriert, die oben für die Darstellung der Mononitrophenol-arsinsäure angegeben ist. Ausbeute gegen 90 % der Theorie. Zur Analyse wurde aus 50-prozentiger Essigsäure umkristallisiert.

0.0976 g Sbst.: 4.7 ccm N (25° , 712 mm). — 0.2578 g Sbst.: 0.1463 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NAs}$ (277). Ber. N 5.05, As 27.07.

Gef. » 5.17, » 27.40.

Nitrokresol-arsinsäure bildet schwach gelbliche Blättchen oder Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich als Nitrophenol-arsinsäure, der sie in ihrem übrigen Verhalten sehr ähnlich ist.

¹⁾ Vergl. L. Benda, B. 44, 3296 [1911].

²⁾ Benda und Kahn, B. 41, 1678 [1908].

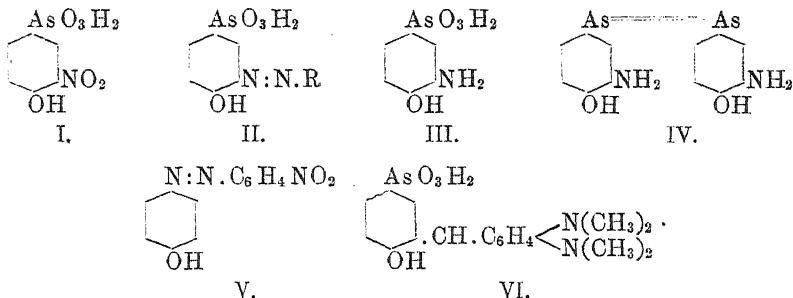
457. L. Benda: Über Nitro-oxy-phenyl-arsinsäure¹⁾(AsO₃H₂:NO₂:OH = 1:3:4).

[Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 17. November 1911.)

Die Nitrooxyphenyl-arsinsäure (I) hat infolge ihrer Überführbarkeit in das Heilmittel »Salvarsan« technische Bedeutung erlangt. Ihre in der vorübergehenden Mitteilung beschriebene Darstellung durch Nitrierung der *p*-Oxyphenyl-arsinsäure bereitet gewisse technische Schwierigkeiten, auf welche hier nicht näher eingetreten werden kann.

Um die Isolierung von reiner, für die Nitrierung geeigneter, also wasserfreier Oxyphenyl-arsinsäure zu umgehen, wurde nun zunächst versucht, durch Kuppeln der sodaalkalischen Lösung von roher Oxyphenyl-arsinsäure (diazotierte und dann verkochte Arsanilsäure) mit einer Diazo-Verbindung einen Azofarbstoff (II) herzustellen. Dieser Farbstoff würde dann durch Reduktion je nach den Versuchsbedingungen in Aminooxyphenyl-arsinsäure (III) oder direkt in *p*,*p*₁-Dioxy-*m*,*m*₁-diamino-arsenobenzol (IV) (die Base des Salvarsans) überführbar gewesen sein:



Dieser Weg führte nicht zum Ziele. Beim Kuppeln von *p*-Nitrodiazobenzol (auch »schwächere« Diazo-Verbindungen, wie z. B. Diazobenzol wurden probiert) mit *p*-Oxyphenyl-arsinsäure in Sodalösung entstand ein in braunvioletten, dichroitischen Nadelchen krystallisierender Farbstoff, der kein Arsen enthielt und sich bei näherer Untersuchung als identisch erwies mit dem zum Vergleich dargestellten Farbstoff aus *p*-Nitrodiazobenzol und Phenol (V). Der Arsensäure-Rest war beim Zusammengeben der beiden Lösungen momentan quantitativ abgespalten worden.

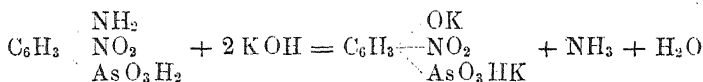
¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.

Die Phenol-*p*-sulfosäure liefert unter den gleichen Bedingungen die normale *o*-Oxyazofarbstoff-sulfosäure¹⁾.

Die Abspaltung des Arsensäure-Restes überraschte mich um so mehr, als ich früher²⁾ die *p*-Oxyphenyl-arsinsäure mit Tetramethyldiamino-benzhydrol glatt zu der entsprechenden Leuko-Verbindung (VI) kondensieren, und diese Leuko-arsinsäure zum Farbstoff oxydieren konnte, ohne daß durch eine dieser Operationen der Arsen-Rest verändert worden wäre. Hier konnte also eines der in *ortho*-Stellung zum Hydroxyl befindlichen Wasserstoffatome ohne Schwierigkeit substituiert werden³⁾.

Von den weiteren Versuchen, eine gute technische Darstellungsmethode für die Nitrooxyphenyl-arsinsäure aufzufinden, soll nur derjenige beschrieben werden, der zum Ziele führte.

Es zeigte sich, daß beim Erhitzen der nach Berthelm leicht in reinem Zustande erhältlichen Nitro-arsanilsäure¹⁾ mit Alkalien Ammoniak abgespalten⁵⁾ wird, der Arsensäure-Rest aber haften bleibt⁶⁾. Durch Auswahl der geeigneten Bedingungen konnte ich die Reaktion:



zu einer quantitativ verlaufenden gestalten⁷⁾.

Die homologe, vom *o*-Toluidin abgeleitete Nitro-amino-tolyl-arsinsäure, die sich leicht durch Nitrieren der entsprechenden Acetyl-Ver-

¹⁾ A. v. Weinberg, B. 20, 3172 [1887].

²⁾ P. Ehrlich: »Über den jetzigen Stand der Chemotherapie« (Vortrag vor der D. Chem. Ges.), B. 42, 39 [1909].

³⁾ Es mag an dieser Stelle betont werden, daß die Analogie zwischen Arsinsäuren und Sulfosäuren (auch abgesehen von der großen Reaktionsfähigkeit der AsO_3H_2 -Gruppe gegenüber reduzierenden Agenzien) keine so vollkommene ist, daß mit Bestimmtheit das Verhalten einer neuen Arsinsäure vorausgesagt werden kann. In dem oben beschriebenen Falle verhält sich die Arsinsäure nicht wie die entsprechende Sulfosäure, sondern wie die *p*-Oxybenzoesäure, die nach Grandmougin (J. pr. [2] 78, 384 ff.) beim Kuppeln mit Diazoverbindungen ebenfalls Phenolfarbstoffe liefert.

⁴⁾ B. 44, 3092 [1911].

⁵⁾ Wodurch sich diese Säure als Derivat des *ortho*-Nitranilins erwies, da *para* ausgeschlossen ist und eine *meta*-Nitranilin-arsinsäure beim Erhitzen mit Alkali kein Ammoniak abspalten würde.

⁶⁾ Bei dem Versuch, diazotierte Nitro-arsanilsäure durch Verkochen in die Nitrooxyphenyl-arsinsäure überzuführen, wurde der Arsensäure-Rest abgespalten.

⁷⁾ Das Verfahren ist durch das D. R.-P. 235 141 (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst) geschützt.

bindung¹⁾ darstellen läßt, liefert beim Erhitzen mit Alkalien die Nitro-kresol-arsinsäure ($\text{AsO}_3\text{H}_2:\text{NO}_2:\text{OH}:\text{CH}_3 = 1:3:4:5$).

Darstellung von Nitro-oxy-phenyl-arsinsäure
aus Nitro-arsanilsäure.

50 g Nitro-arsanilsäure werden in 150 ccm Kalilauge von 36° Bé gelöst. Die rote Lösung wird dann so lange auf 80° erwärmt, bis eine angesäuerte Probe, mit Nitrit versetzt, keine R-Salz-Reaktion mehr gibt. Die Lösung, die noch stark nach Ammoniak riecht, wird nun mit 300 g Eis verdünnt und hierauf in 2 Phasen mit 100 ccm reiner Salzsäure (1.185 spez. Gew.) übersättigt. Zuerst wird nur soviel Salzsäure zugesetzt, daß die alkalische Reaktion (Curcuma) verschwindet. Dann wird rasch filtriert und hierauf zu der klaren Lösung der Rest der Säure zugefügt. Man läßt 24 Stunden stehen, saugt von dem Krystallbrei ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat erwies sich nach seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften als identisch mit der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Nitrooxyphenyl-arsinsäure ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{AsO}_3\text{H}_2 = 4:3:1$).

¹⁾ s. Benda und Kahn, B. 41, 1677 [1908]. Bei der Nitrierung der homologen Acetylverbindung bildet sich die Mononitro-Säure in guter Ausbeute. Dagegen entsteht bei Nitrierung der Acet-arsanilsäure selbst (wie auch bei Nitrierung von Arsanilsäure) in schwefelsaurer Lösung neben Diazo-Verbindung, Mononitro- und nicht definierbaren Substanzen ein prächtig krystallisierender Körper, dessen empirische Formel einer Dinitro-arsanilsäure entspricht. Für die Analyse wurde das Produkt aus viel 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert, orangegelbe Nadeln oder Blättchen. Es löst sich leicht in Alkalien und Natriumacetat mit intensiv gelber Farbe; in Wasser ist es sehr schwer löslich, noch schwerer in verdünnten Mineralsäuren. Es läßt sich nach den üblichen Methoden nicht diazotieren, auch nicht mit Nitrose in konzentrierter, schwefelsaurer Lösung.

Die Verbindung verhält sich nicht als Nitramin.

458. Wl. Ipatiew: Über die Verdrängung der Metalle aus den wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. III.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

In den früheren Arbeiten¹⁾ zeigten wir, daß bei gewissen Temperaturen und Drucken, von uns die kritischen genannt, der Wasserstoff fähig ist, aus einer Salzlösung das Metall zu verdrängen, das sich dabei in krystallinischem Zustande ausscheidet. Die Untersuchung zeigte ferner, daß man durch Hydrolyse, die hier stets stattfindet, die Ausscheidung des Metalles nicht erklären kann, und daß man diese Reaktion als einen selbständig verlaufenden Prozeß ansehen muß, der nach der Gleichung $MX + H = M + HX$ vonstatten geht.

Vor Ausscheidung des Metalles aus den Lösungen seiner Salze bei verschiedenen Temperaturen, unterhalb der kritischen, ereignen sich interessante Hydrolyse-Erscheinungen des Salzes und Ausscheidung von Metalloxyden, wobei diese häufig in gut gebildeten Krystallen aus den Lösungen ausfallen. Für Kupfersulfat ist schon die Reihe, in welcher die Ausscheidung der verschiedenen Produkte, bis zum metallischen Kupfer mit einbegriffen, vor sich geht, angegeben worden. Nachstehend werden nur Versuche angeführt, die vorläufig qualitativ zur Untersuchung der Reihenfolge, in welcher sich die Produkte aus Kupfernitrat und -chlorid und aus einigen Nickelsalzen ausscheiden, unternommen wurden.

Kupfernitrat. Wie schon früher gezeigt²⁾, scheidet der Wasserstoff bei einer Temperatur von etwa 200° aus $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Kupfernitrat das Kupfer vollständig aus; schon damals war bemerkt worden, daß in der Lösung sich keine Salpetersäure mehr befindet, diese vielmehr eine alkalische Reaktion zeigt. Bevor wir uns an die Versuche der Einwirkung des Wasserstoffes auf eine Kupfernitrat-Lösung machten, wurde die Einwirkung des Wasserstoffs auf $\frac{1}{10}$ -n. Salpetersäure-Lösung in Gegenwart von Kupfer, das durch Wasserstoff reduziert war, untersucht. Zu den Versuchen wurden 75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HNO_3 , 1 und 2 g Cu und 100 Atm. H_2 genommen. Das Erwärmen geschah bis 150–160° während 40 Stunden. Nach dem Versuche befand sich das Kupfer in krystallinischem Zustande, und die Salpetersäure war gänzlich zu Ammoniak reduziert. Salpetersäure ohne Zufügung von Kupfer kann durch Wasserstoff selbst bei hohen

¹⁾ B. 44, 1755 [1911].

²⁾ B. 42, 2079 [1909].

Drucken und hohen Temperaturen nicht reduziert werden; darum erscheint das Kupfer in diesem Falle als reduzierender Katalysator. Wenn wir es also mit Kupfernitrat zu tun haben, so müssen wir bei Einwirkung des Wasserstoffes auf dieses auch mit der Reduktion der Salpetersäure rechnen, was natürlich einen Einfluß auf den Gang der Reaktion ausüben muß.

Da der Charakter der bei dieser Reaktion zu erhaltenden Produkte, außer vom Druck, von der Temperatur, der Lösungs-Konzentration und von der Versuchsdauer abhängig ist, so beschreiben wir die Versuche nach ihrer Abhängigkeit von diesen Faktoren und ziehen dann allgemeine Schlüsse.

Kupfernitrat-Lösungen in einer Menge von 50 ccm wurden in Glas- oder Quarzröhren gebracht und diese mit Asbestpfropfen geschlossen. Die Röhren wurden in den Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke eingeführt und Wasserstoff bis 100 Atm. hineingepreßt. Wenn Stickstoff statt Wasserstoff genommen wurde, so waren keine Hydrolyse-Erscheinungen zu bemerken. Die Konzentration des Salzes war wechselnd: $\frac{2}{1}$ -n. oder $\frac{1}{1}$ -n. In der ersten Tabelle sind einige Versuche, die bei der Konzentration $\frac{2}{1}$ -n. ausgeführt worden sind, angeführt; die zweite Tabelle enthält Versuche bei der Konzentration $\frac{1}{1}$ -n.

Tabelle 1.

Ver- suchs- Nr.	T°	T Std.	p Anfang	p° Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	100	48	100	80	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ kleine Mengen	53.02 Cu	sauer 0.85HNO ₂	Glas
2.	118	24	100	100	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ geringe Mengen	»	sauer	»
3.	168	18	100	72	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 7.5 g	53.0 Cu	1.7 HNO ₂	»
4.	158	38	102	82	CuO 4.2 g	78.26 Cu	0.68HNO ₂	»
5.	180	48	103	73	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 5.9 g	52.94 Cu	1.8 HNO ₂	»
6.	160	22	50	42	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO	—	sauer HNO ₂	Quarz
7.	140	44	100	92	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und CuO	—	—	»
8.	140	180	100	64	CuO und Cu	—	alkalische Reaktion	»

Tabelle 2.

Ver- suchs- Nr.	T ⁰	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	100	48	100	100	Cu ₂ O und Spuren Cu	88.97 Cu	0.04HNO ₂	Glas
2.	116	24	100	89	Cu ₂ O und Spuren Cu	88.77 Cu	0.03HNO ₂	»
3.	140	24	100	89	CuO und Spuren Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂	77.70 Cu	0.06HNO ₂	»
4.	136	24	100	84	CuO	78.04 Cu	alkalisch	»
5.	152	24	110	83	CuO	—	schwach sauer	»
6.	140	24	100	85	CuO und Cu	87.66 Cu	alkalisch	»
7.	155	48	100	70	Cu metall.	—	»	»
8.	155	24	100	72	CuO und Cu	—	»	»
9.	166	24	100	75	CuO und Spuren Cu(NO ₃) ₂ , 3Cu(OH) ₂	—	0.17HNO ₂	»

Cu(NO₃)₂, 3Cu(OH)₂. Ber. Cu 53.00.

CuO. » » 79.9.

Cu₂O. » » 88.82.

Bei Betrachtung der Tabelle Nr. 1 ist zu ersehen, daß bei der Konzentration $\frac{2}{1}$ -n., schon von 100° an (Versuch Nr. 1), sich die Komplexverbindung Cu(NO₃)₂, 3Cu(OH)₂ bildet, welche sich in herrlichen, smaragdfarbenen Krystallen abscheidet, deren Menge sich je nach Temperaturerhöhung vergrößert. Die Entstehung dieser Verbindung wird von der Bildung von salpetriger Säure begleitet, deren Menge von den Versuchsbedingungen abhängt. Man muß voraussetzen, daß in der ersten Phase der Reaktion der Wasserstoff die Salpetersäure zu salpetriger reduziert, und daß das frei werdende Kupferoxyd eine komplexe Verbindung mit Kupfernitrat ergibt. Diese Verbindung zeichnet sich durch große Beständigkeit aus, und scheidet beim Erwärmen über 200° kein Wasser ab. Sie ist in Wasser vollständig unlöslich und identisch mit einem natürlichen Mineral, dem Gerhardtit. Werner¹⁾ gibt ihr als komplexe Verbindung eine besondere Struktur: $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 (\text{NO}_3)_2$.

Die Einwirkung des Wasserstoffs bleibt nicht bei der Bildung dieser Verbindung allein stehen, sondern geht weiter und gibt im Resultat

¹⁾ B. 40, 4444 [1907].

krystallinisches Kupferoxyd in Form schön ausgebildeter, schwarzer, sehr harter Krystalle (Versuch Nr. 4).

Dabei geht die Reaktion bis zu Ende, denn die Lösung wird farblos; der Mangel an Kupfer kann durch Bildung des komplexen Salzes erklärt werden. Wenn man die Reaktionsdauer verlängert (Versuch Nr. 8), so verschwindet das komplexe Salz vollständig, und man erhält ein Gemisch von Kupferoxyd und Kupfer. Sobald das Kupfer erscheint, wird die Lösung alkalisch, sie enthält jetzt Ammoniak.

Beim Übergang zur schwächeren Konzentration $\frac{1}{10}$ -n. (Tabelle Nr. 2) bemerken wir folgenden Unterschied: das komplexe Salz bildet sich nur in geringen Mengen, selbst bei $140-160^\circ$ (Versuche Nr. 3 und 9); bei $100-120^\circ$ scheidet sich aus der Lösung krystallinisches Kupferoxydul aus, welches Spuren von metallischem Kupfer, die nur unter dem Mikroskop entdeckt werden können, enthält. Bei Temperaturen über 120° vollzieht sich Ähnliches, wie bei der Konzentration $\frac{2}{10}$ -n., nur tritt bei schwächerer Konzentration Ausscheidung von metallischem Kupfer hinzu, dessen Menge um so größer ist, je länger die Dauer der Reaktion war (Versuche Nr. 5, 7, 8); im 7. Versuch erhält man bei 48-stündigem Erwärmen reines Kupfer, was bei der Konzentration $\frac{2}{10}$ -n. nicht der Fall ist.

Somit beobachten wir bei der Untersuchung der Einwirkung des Wasserstoffes auf Kupfernitrat dasselbe Bild der Ausscheidung von Verbindungen, wie beim Kupfersulfat. Auch hier bemerken wir, daß die sich ausscheidenden Verbindungen in schönen Krystallen direkt aus den Lösungen ausfallen, und ihre Bildung völlig selbständige Reaktionen darstellt, während die Bildung des Komplexsalzes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und des Kupferoxyds als Reaktionen der Hydrolyse erscheinen, welche noch von der Reduktion der Salpetersäure entweder zu salpetriger Säure oder Ammoniak begleitet wird. Diese Versuche werden noch nach der quantitativen Seite hin von W. Werhowsky untersucht werden, nach Einstellung einer besonderen Rührvorrichtung in den Apparat, welche zur Herstellung einheitlicher Reaktionsbedingungen für die in einem langen Rohre befindliche Lösung nötig ist.

Kupferchlorid. Beim Erwärmen einer $\frac{2}{10}$ -n. Lösung mit Wasserstoff, dessen Anfangsdruck 100 Atm. betrug, bis 155° während 20 Stunden, erhält man farblose, schön ausgebildete Krystalle von Kupferchlorür, welche 64.28 % Cu enthalten.

Ber. CuCl 64.25.

Wenn man die Konzentration $\frac{1}{5}$ -n. nimmt, so bekommt man unter denselben Versuchsbedingungen, wie oben angegeben, schon ein Gemisch von Kupferchlorür und metallischem Kupfer.

Der Versuch zeigt, daß, wenn man eine Kupferchlorür-Lösung von der Konzentration $\frac{1}{5}$ -n. bei der Temperatur 180° der Einwirkung von Wasserstoff während 40 Stunden unterwirft, die Ausscheidung des Kupfers nicht bis zu Ende geht, der Wasserstoff-Druck im Apparat längere Zeit unverändert bleibt, und wir im Resultat ein Gemisch von Kupferchlorür und metallischem Kupfer erhalten.

Somit zerfällt die Reaktion der Wasserstoff-Einwirkung auf Kupferchlorid in zwei Phasen:

1. $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CuCl} + 2\text{HCl}$. 2. $2\text{CuCl} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu} + 2\text{HCl}$, von denen die zweite umkehrbar ist und Interesse zur weiteren Untersuchung vom dynamischen Standpunkt erweckt.

Nickelsalze.

Nickelsulfat. Zur Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickelsulfat wurden zwei Konzentrationen $\frac{1}{5}$ -n. und $\frac{2}{1}$ -n. benutzt. In Tabelle Nr. 3 sind einige Versuche mit der Konzentration $\frac{1}{5}$ -n., in Tabelle Nr. 4 solche mit $\frac{2}{1}$ -n. angeführt.

Tabelle 3.

Ver- suchs- Nr.	T°	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	240	30	100	—	kryst. Nickel	—	farbl.saur. Reaktion	Glas
2.	240	30	100	—	kryst. Nickel	—	grün, sauer	Quarz
3.	186	20	100	98	kryst. Nickel kleine Mengen	100.03	grün	»
4.	178	20	100	98	grünl. Niederschlag	—	»	»

Tabelle 4.

Ver- suchs- Nr.	T°	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	186	20	100	100	4.5 g $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ + Spuren Ni	—	grün	Quarz H_2
2.	226	18	100	98	$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ + Spuren Ni	—	»	Quarz H_2
3.	198	28	100	98	$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ + Spuren Ni	Ni 34.40 SO_4 56.80	»	Glas H_2
4.	197	20	92	92	7.4 g $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni 34.08 SO_4 56.25	»	Quarz N_2
5.	195	28	100	—	$\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Ni 34.32 SO_4 56.31	»	Glas Luft

Wie die Versuche der Tabelle 3 zeigen, fängt die Ausscheidung des metallischen Nickels im Quarzrohr etwa bei 186° an (Versuch 3); aber eine völlige Abscheidung des Nickels findet nicht statt, auch bei 240° nicht, trotz langen Erwärms während 30 Stunden (Versuch 2). Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn ein Glasrohr genommen wird (Versuch 1): die Nickelabscheidung geht bis zu Ende, und die Lösung wird vollständig farblos; dieses muß man der katalytischen Einwirkung des Glases, welches die Reaktion beschleunigt, zuschreiben.

Wenn man die andere Konzentration ($\frac{2}{1}$ -n.) (Tabelle 4) nimmt, so scheidet sich aus der Nickelsulfatlösung, gleichgültig, ob sie sich unter dem Drucke von Wasserstoff oder Stickstoff oder Luft befindet, ein Salz aus, das der einfachsten Formel $\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Ni 34.11 % und SO_4 55.5 %) entspricht. Diese krystallinische grüne Verbindung ist in Wasser völlig unlöslich; beim Erwärmen auf 270° scheidet sie kein Wasser aus; sie kann nur nach einer langdauernden Behandlung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 in Lösung übergehen.

Wenn die Ausscheidung dieser Verbindung in Gegenwart von Wasserstoff stattfindet (Versuche 1, 2 und 3), so enthält das Salz, wie unter dem Mikroskop zu sehen ist, kleine Mengen Krystalle metallischen Nickels (das Salz wurde nach Entfernung des metallischen Nickels mit Hilfe eines Magnets analysiert). In allen ausgeführten Versuchen verlief die Reaktion nicht bis zu Ende.

Nickelnitrat. Bevor die Versuche mit Nickelnitrat vorgenommen wurden, wurde die Einwirkung von Wasserstoff auf Salpetersäure in einer $\frac{1}{1}$ -n. und $\frac{1}{10}$ -n. Lösung in Gegenwart von reduziertem Nickel untersucht; es ergab sich, daß die ganze Salpetersäure zu Ammoniak reduziert war, während am Boden des Rohres im Niederschlag Krystalle von Nickel und Nickeloxydul enthalten waren. Folglich wirkt Nickel bei der Reduktion der Salpetersäure ebenso wie Kupfer.

Bei Einwirkung von Wasserstoff bei 200° auf Nickelnitrat von der Konzentration $\frac{1}{1}$ -n. und $\frac{2}{1}$ -n. im Quarz- und Glasrohre während 20 Stunden vollzieht sich die Ausscheidung einer sehr kleinen Menge eines grünlichen Niederschlages, der wahrscheinlich aus Nickeloxydulhydrat besteht. Darum wurden die weiteren Versuche bei der Konzentration $\frac{1}{5}$ -n. ausgeführt, ihre Daten sind in Tabelle 5 (S. 3458) angeführt.

Die ersten vier, in Glasröhren unternommenen Versuche zeigen, daß es trotz der hohen Temperatur nicht gelingt, aus der Salzlösung metallisches Nickel auszusondern, sondern daß jedesmal ein hellgrüner Niederschlag erhalten wird, welcher auf Grund seiner Eigenschaften und

der Analyse als Nickeloxydul-hydrat angesehen werden muß. Wenn die Zahlen nicht ganz der Theorie entsprechen (für die Formel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ber. 63.4 % Ni), so kann das dadurch erklärt werden, daß

Tabelle 5.

Ver- suchs- Nr.	T°	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	$\frac{1}{5}$ -n. Lösung	Rohr
1.	195	20	100	100	grünl. Niederschlag	Ni 61.95	grün	Glas
2.	215	20	100	100	grünl. Niederschlag	—	grün, saur. HNO_2	»
3.	230	22	100	98	grünl. Niederschlag	Ni 61.04	—	»
4.	250	22	100	98	grünl. Niederschlag	Ni 61.15	farblos	»
5.	197	24	100	98	grünl. Niederschlag kleine Mengen	—	grün	Quarz
6.	210	20	100	92	grünl. Niederschlag Spuren Ni	Ni 65.06	farblos, alkalisch	»
7.	234	24	100	88	schwarz-grauer Niederschlag	Ni 89.80	farblos, alkalisch	»
8.	250	18	100	92	schwärzlich-grauer Niederschlag	Ni 89.77	farblos, sauer	»

in diesem grünen Niederschlag stets Kiesel-erde, welche von den Glaswänden des Rohres hinein gerät und aus Nickelhydrat vollständig nicht zu entfernen ist, enthalten ist. Wenn man statt der Glasröhre eine Quarzröhre nimmt, so beginnt schon bei 210° (Versuch 6) sich metallisches Nickel auszuscheiden, und bei 230 — 250° wird die Lösung farblos, das Nickel aber befindet sich vollständig im Niederschlage von schwarzgrauer Farbe, welcher wahrscheinlich ein Gemisch metallischen Nickels und Nickeloxyduls darstellt.

Nickelacetat. Bei Einwirkung von Wasserstoff auf eine $\frac{1}{5}$ -n. Nickelacetat-Lösung in einer Quarzröhre findet bei 120° noch keine Ausscheidung von metallischem Nickel statt, sondern es entsteht Nickeloxydul-hydrat. Eine völlige Ausscheidung des Nickels aus der Lösung (Versuch 5) findet bei 168° statt (s. Tabelle 6, S. 3459).

Nickelchlorid. Bei Einwirkung von Wasserstoff auf eine $\frac{1}{5}$ -n. Nickelchlorid-Lösung findet, wie die Versuche der Tabelle 6 zeigen, die Ausscheidung des Nickels in schön ausgebildeten Krystallen, aber in sehr kleiner Menge statt. Trotz der hohen Temperatur und der langen Dauer vergrößert sich die Menge des Nickels nicht, und darum können wir mit vollem Rechte diese Reaktion für eine umkehrbare halten:

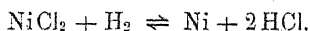


Tabelle 6.

Ver- suchs- Nr.	Substanz	T°	T Std.	p Anfang	p Ende	Reaktions- produkte	Analyse %	Lösung	Rohr
1.	NiCl ₂ 1/5-n.	230	24	100	100	krystall. Nickel	—	grün	Glas
2.	NiCl ₂ 1/5 n.	235	19	100	98	krystall. Nickel	—	»	Quarz
3.	NiCl ₂ 1/5-n.	240	62	100	98	krystall. Nickel	—	»	»
4.	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1/5-n.	120	22	100	100	Nickeloxydulhydrat	—	»	»
5.	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 1/5-n.	168	44	100	92	metall. Nickel	99.92	farblos	»

Die angeführten Versuche weisen auf einen bedeutenden Unterschied der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kupfer- und Nickelsalze ein und derselben Säuren hin; eine Ähnlichkeit in der untersuchten Reaktion beobachtet man nur für die Chloride; für beide Metalle stellt die Einwirkung des Wasserstoffs hier eine umkehrbare Reaktion dar.

459. Wl. Ipatiew und G. Balatschinsky: Katalytische Reaktionen bei hohen Drucken und Temperaturen. XXIII. Hydrogenisation von Aceton in Gegenwart von Kupferoxyd und Zinkstaub.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Wie die Versuche¹⁾ gezeigt haben, rufen Eisen wie auch Nickeloxyd umkehrbare katalytische Reaktionen bei Alkoholen hervor, indem sie aus ihnen Aldehyde und Ketone entstehen lassen und diese wieder zu den entsprechenden Alkoholen reduzieren. Von Interesse war es, aufzuklären, ob auch andere Katalysatoren, die zur Reduktion dienen, eine umkehrbare katalytische Reaktion hervorrufen können. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von Kupferoxyd und Zinkstaub auf Aceton im Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke mit Eisenrohr untersucht. Obgleich zur Aufklärung der katalytischen Wirkung des Kupferoxyds und des Zinkstaubs es besser wäre, ein Rohr aus Phosphorbronze zu nehmen, so wurde, da die

¹⁾ W. Ipatiew, B. 40, 1270 [1907].

Versuche¹⁾ gezeigt hatten, daß kupferne Wände des Rohres einen schädlichen Einfluß auf die Katalysatorentätigkeit ausüben können, ein Eisenrohr genommen. Da aber das Eisen selbst als Katalysator erscheint und bei 400° fähig ist, Aldehyde und Ketone zu hydrogenisieren, so wurde, um die Frage, ob nicht Aceton in einem Eisenrohr bei 280—300° sich hydrogenisieren würde, aufzuklären, folgender Kontrollversuch angestellt: Aceton wurde im Apparat mit Wasserstoff bei 300° während 30 Stunden erwärmt; die Untersuchung ergab, daß das Aceton beinahe unverändert bleibt; es bilden sich nur geringe Mengen Kondensationsprodukte.

Kupferoxyd. In den Apparat wurden 40 g Aceton, 3 g Kupferoxyd gebracht und 100—120 Atm. Wasserstoff eingepreßt; das Erwärmen wurde während 30 Stunden bei 280—300° bis zur Beendigung der Druckverminderung durchgeführt.

Die Destillation und die übliche Untersuchung der erhaltenen Produkte zeigte, daß die Hauptmasse, die zwischen 80—83° überging, Isopropylalkohol darstellt, dessen Menge gegen 65 % betrug. Im Reaktionsprodukt findet sich stets etwas Aceton vor, auch dann, wenn man die Hydrogenisation sehr lange andauern ließ. Ferner waren noch Kondensationsprodukte ungesättigten Charakters vorhanden. Somit ruft das Kupferoxyd umkehrbare katalytische Reaktionen hervor: Oxidation und Reduktion.

Zinkstaub. In den Apparat wurden ebenso 40 g Aceton und 5 g Zinkstaub gebracht und 130 Atm. Wasserstoff hineingepreßt und das Ganze während etwa 20—23 Stunden auf 290—300° erwärmt.

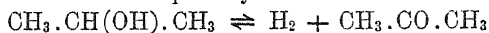
Eine bedeutende Druckverminderung im Apparat wies darauf hin, daß eine Hydrogenisation vonstatten gegangen war, und die Destillation zeigte, daß das Hauptprodukt der Reaktion Isopropylalkohol (Sdp. 80—83°) ist, dessen Menge etwa 50 % beträgt.

Zur Bestimmung der Menge des übrig gebliebenen Acetons wurden die ersten Fraktionen der Produkte mit Alkalibisulfit bearbeitet und aus der Menge der gebildeten krystallinischen Verbindung geschlossen, daß gegen 25 % Aceton übrig geblieben waren. Kondensationsprodukte werden in Gegenwart von Zinkstaub in bedeutend größerer Menge erhalten, als beim Kupferoxyd.

Um zu zeigen, daß Zinkstaub ebenso ein Katalysator ist, welcher umkehrbare katalytische Reaktionen hervorruft, wurde im Apparat für hohe Drucke, in welchen Wasserstoff nur bis 40 Atm. gepreßt war, d. h. bis zu dem Drucke, welcher bei der Reduktion des Acetons unter den oben beschriebenen Bedingungen bleibt, Isopropylalkohol

¹⁾ B. 43, 3388 [1911].

mit Zinkstaub bei 300° erwärmt. Die Steigerung des Druckes während des Versuches zeugt von einer Zersetzung des Isopropylalkohols, und die Untersuchung des erhaltenen Produktes ergab, daß in ihm Aceton enthalten war. Es ist also bei Gegenwart von Zinkstaub ebenso wie in Anwesenheit von Kupferoxyd die Reaktion:



umkehrbar.

460. Wl. Ipatiew und G. Balatschinsky:
Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken.
XXIV. Hydrogenisation der Terpene.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

Zur Aufklärung der Frage über die Reihenfolge der Hydrogenisation solcher Terpenketone, welche doppelte Bindungen besitzen, und der Temperatur, bei welcher eine Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung und an die Carbonyl-Gruppe eintritt, wurden Hydrogenisations-Versuche in Gegenwart von Nickeloxyd mit Carvon, Pulegon und Menthon unternommen.

Hydrogenisation des Carvons. Zu den Versuchen wurde Carvon von Kahlbaum, welches nach der Destillation die Eigenschaften besaß:

Sdp. 228–230°. $d_{20} = 0.9596$. $n_D = 1.4922$. $[\alpha]_D = -35.05^\circ$, verwendet.

In den Ipatiewschen Apparat für hohe Drucke wurden 40 bzw. 35 g Keton, 3.5 g Nickeloxyd gebracht und Wasserstoff eingepreßt; der Apparat wurde im elektrischen Ofen erhitzt. Die Versuche sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Menge	P Anfang	P Ende	T°	t Stunden
1	40	120	—	280	20
2	35	130	62	240	17
3	35	130	50	280	21
4	35	130	70	220	25
5	35	120	47	220	47
6	35	120	85	280	43

Das Produkt aus den Versuchen 1 und 3 destillierte beinahe ganz zwischen 218–222° und stellte ein dickes, farbloses Öl von

Pfefferminz-Geruch dar. Es entfärbte Kaliumpermanganat-Lösung nicht und gab mit schwefligsaurem Alkali keine krystallinische Verbindung; mit Natrium reagierte es unter Entwicklung von Wasserstoff.

0.3784 g Sbst.: 1.0609 g CO₂, 0.4528 g H₂O. — 0.2651 g Sbst.: 0.7448 g CO₂, 0.3026 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.84, H 12.82.
Gef. » 76.46, 76.63, » 13.27, 12.68.

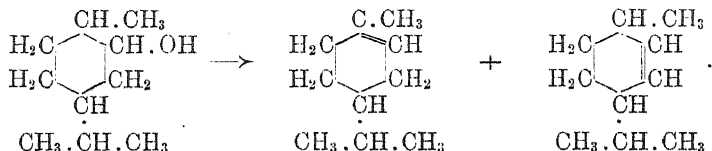
$d_{20} = 0.9002$. $[\alpha]_D = -0.50^\circ$. $n_D = 1.45739$. Mol.-Ref. = 47.24.

Auf Grund der Analyse und Eigenschaften stellt das erhaltene Produkt Carvomenthol dar.

In seiner Charakteristik wurde sein Übergang in den ungesättigten Kohlenwasserstoff nach der W. Ipatiewschen Methode durch Abspaltung von Wasser mittels des Katalysators Tonerde im Apparate für hohe Drucke durchgeführt. Die Temperatur für diese Dehydratation ist eine recht hohe, 365°; die Dauer 4 1/2 Stunden. Der ausgeschiedene und destillierte Kohlenwasserstoff (Sdp. 160—165°) besaß folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0.8190$. $n_D = 1.45229$. Mol.-Ref. = 45.48.

Im erhaltenen Produkt müssen, abgesehen von der Möglichkeit einer Verschiebung der Doppelbindungen, infolge der möglichen Abspaltung von Wasser in zweierlei Richtungen, zwei Menthene enthalten sein:



Das Produkt des Versuchs 2 destillierte bei 218—222°, entfärbte Kaliumpermanganat nicht und erstarrte beim Schütteln mit schwefligsaurem Alkali zu einer kompakten Krystallmasse.

0.2906 g Sbst.: 0.8262 g CO₂, 0.3141 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.

Gef. » 77.54, » 12.01.

$d_{20} = 0.9068$. $[\alpha]_D = -16.93^\circ$. $n_D = 1.45489$. Mol.-Ref. 46.04.

Auf Grund der Analyse und der Eigenschaften führt die Hydrogenisation bei 240° nur zur Aufhebung der Doppelbindung, wobei die Ketongruppe unberührt bleibt.

Das Produkt des Versuchs 4 zeigt, daß bei 220° während 20 Stunden die Hydrogenisation nicht zu Ende geht, weil ein Produkt erhalten wird, welches noch Doppelbindungen enthält, was durch Entfärbung von Kaliumpermanganat bewiesen wurde. Wenn man aber die Hydrogenisation während 40 Stunden durchführt, so erreicht man,

wie der Versuch 5 zeigt, bei 220° eine vollständige Hydrogenisation der Doppelbindung, wobei Carvomenthon erhalten wird, welches keine Reaktionen auf Doppelbindungen gibt und Eigenschaften besitzt, die denen des Carvomenthons aus Versuch 2 nahe kommen.

0.2467 g Sbst.: 0.7621 g CO₂, 0.2687 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.

Gef. » 77.66, » 12.01.

$d_{20} = 0.9070$. $[\alpha]_D = -24.42^\circ$. $n_D = 1.45429$. Mol.-Ref. 46.02.

Hier muß nur darauf geachtet werden, daß das Drehungsvermögen des Carvomenthons, welches bei 220° erhalten wurde, viel größer ist als das des bei 240° gewonnenen Produkts.

Wenn man das in den Versuchen 5 und 2 erhaltene Carvomenthon von neuem einer Hydrogenisation bei 280° unterzieht, wie im Versuche 6 gezeigt ist, so erhält man schließlich ein Carvomenthon mit denselben Eigenschaften, wie bei der direkten Hydrogenisation des Carvons bei 280°.

Hydrogenisation des Pulegons. Pulegon von Kahlbaum wurde destilliert, wobei die Fraktion 222—226° genommen wurde; sie hatte die Konstanten:

$d_{20} = 0.9328$. $[\alpha]_D = +29.81^\circ$. $n_D = 1.47703$. Mol.-Ref. = 46.04.

Mit Pulegon wurden folgende Hydrogenisationsversuche unternommen:

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Menge Substanz	P Anfang	P Ende	T°	t Stunden
1	35	120	62	280	20
2	30	110	74	220	31
3	30	100	70	220	33
4	35	100	66	240	24

Das Produkt des Versuchs 1 (Tabelle 2) zeigte zwei Schichten, von denen die untere aus Wasser bestand. Die obere wurde mit Äther ausgezogen, getrocknet, der Äther abdestilliert und in zwei Fraktionen zerlegt: 1. 167—171° und 2. 200—212°. Die erste Fraktion entfärbte Chamäleonlösung nicht und erwies sich nach der Analyse als Menthan.

0.2202 g Sbst.: 0.6886 g CO₂, 0.2824 g H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.29, » 14.25.

Da das Menthan in großer Menge erhalten wurde, so war es klar, daß die Temperatur für die Hydrogenisation zu hoch war, und darum wurden die weiteren Versuche bei 220° und 240° ausgeführt.

Das Produkt der Versuche 2 und 3 destillierte beinahe ganz zwischen 205—210° und stellte ein bewegliches, farbloses Öl von angenehmem Pfefferminz-Geruche dar.

Kaliumpermanganat wird dadurch nicht entfärbt und schwellig-saures Alkali gibt keine krystallinische Verbindung.

0.2347 g Sbst.: 0.6676 g CO₂, 0.2497 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.

Gef. » 77.59, » 11.82.

$d_{20} = 0.8972$. $[\alpha]_D = +21.39^\circ$. $n_D = 1.44607$. Mol.-Ref. 45.78.

Aus der Analyse und den Eigenschaften folgt, daß bei der Hydrogenisation des Pulegons Menthon in guter Ausbeute erhalten wird.

Wenn man statt 220° eine höhere Temperatur, nämlich 240° (Versuch 4) nimmt, so geht die Hydrogenisation viel schneller von statten, und es entsteht ebenfalls Menthon,

$d_{20} = 0.8969$. $[\alpha]_D = +13.88^\circ$. $n_D = 1.44587$. Mol.-Ref. 45.78,

welches sich von dem bei 220° erhaltenen Menthon durch einen kleineren Drehungswinkel unterscheidet; im übrigen sind die Eigenschaften gleich.

Die Hydrogenisations-Versuche mit Pulegon zeigen, daß bei 220—240° der Wasserstoff an der Doppelbindung addiert wird und Menthon sich bildet; durch Erhöhung der Hydrogenisations-Temperatur kann man nicht gleichzeitig eine Hydrogenisation der Doppelbindung und eine Verwandlung der Carbonylgruppe in eine alkoholische erreichen, da unter diesen Bedingungen eine Reduktion zum Menthon stattfindet.

Um vom Pulegon zum Menthol zu kommen, beschlossen wir, eine wiederholte Hydrogenisation anzuwenden: erst Menthon zu erhalten und es dann zu Menthol zu hydrogenisieren. Die Versuche bestätigten die Annahmen.

Zur Hydrogenisation diente Menthon, das entweder aus Pulegon erhalten oder von Kahlbaum bezogen war. Letzteres hatte:

Sdp. 207—212°. $d_{20} = 0.8978$. $[\alpha]_D = +11.82^\circ$. $n_D = 1.44406$.

Mol.-Ref. 45.21.

Dieses Menthon wurde einer Hydrogenisation bei 250° während 45 Stunden unterworfen; das Reaktionsprodukt siedete bei 209—214° und enthielt keine merklichen Mengen Wasser. Zur vollständigen Hydrogenisation wurde es nochmals einer Reduktion bei 210° unterworfen, aber hierbei wurden nur unbedeutende Mengen Wasserstoff addiert, und im erhaltenen Produkte war wenig Wasser zu bemerken. Nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche siedete das Produkt bei 212—213.5° und stellte ein dickes, farbloses Öl von starkem Menthol-Geruche dar.

0.1856 g Sbst.: 0.5288 g CO₂, 0.2166 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 76.84, H 12.82.

Gef. » — » 12.96.

$d_{20} = 0.8948$. $[\alpha]_D = -9.35^\circ$. $n_D = 1.45509$. Mol.-Ref. = 47.32.

Das erhaltene Produkt ist zweifellos Menthol, welches eine umgekehrte Drehung im Vergleiche zum Ausgangs-Menthon hat. Bei -10° erstarrt das erhaltene Menthol völlig, und bei -8° schmilzt es. Nach seinen Eigenschaften kommt es ziemlich dem Menthol von J. Kondakow und Bachiew¹⁾ nahe:

$d_{20} = 0.9052$. $[\alpha]_D = +0^\circ$. Sdp. 215° . Schmp. -10° . $n_D = 1.46445$.

Mol.-Ref. 47.59;

das letztere Menthol war durch Reduktion mit Natrium aus Diosphenol erhalten.

Hydrogenisation des Thymols. Zum Vergleiche des Menthols aus Pulegon und Menthon mit dem durch Hydrogenisation erhaltenen Menthol aus Thymol wurde letzteres der Einwirkung des Wasserstoffes unter hohem Drucke in Gegenwart von Nickeloxyd unterworfen. Die Reduktionstemperatur betrug 260° , die Dauer 16—18 Stunden. Gegen 90 % des Produkts siedeten bei 210 — 220° ; es wurde, da es Kaliumpermanganat entfärbte, einer zweiten Hydrogenisation bei 250 — 260° unterworfen. Dabei hatten sich keine Kondensationsprodukte gebildet, und das ganze Produkt siedete bei 212 — 216° , wobei zur Untersuchung die Fraktion 211.5 — 213° genommen wurde. Es entfärbte Kaliumpermanganat nicht und besaß folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0.8970$. $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$. $n_D = 1.45659$. Mol.-Ref. 47.38.

Schmp. 9° . Erstarrungspunkt = -10° .

Nach seinen Eigenschaften ähnelt dieses Menthol dem durch uns aus Menthon erhaltenen und dem *i*-Menthol von Kondakow und Bachiew; es unterscheidet sich von einem anderen bekannten *i*-Menthol von Beckmann²⁾, welches den Schmp. 49 — 51° besitzt und durch Erwärmen des Phenylmethyl-urethans mit Natriummethylat bei 150° erhalten worden ist.

Obgleich das Menthol nach seiner Struktur dem Carvomenthol ähnlich ist, so unterliegt es viel leichter als letzteres in Gegenwart von Tonerde einer katalytischen Dehydratation, wie die Versuche des einen³⁾ von uns gezeigt haben; es gibt hierbei Menthen in theoreti-

¹⁾ J. pr. [2] 63, 61. ²⁾ J. pr. [2] 55, 30.

³⁾ Ipatiew, *Ж.* 38, 92 [1906].

scher Ausbeute. Somit führen diese Versuche der Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd zu folgenden Schlüssen:

1. Bei Hydrogenisation der Terpenketone vollzieht sich die Hydrierung der Doppelbindung, ganz gleich, ob sich diese im Ringe oder in der Seitenkette befindet, bei 220—240°.

2. Die Reduktion der Carbonyl-Gruppe geht bei 260—280° von statten, wobei für die Menthol-Reihe die Temperatur nicht über 260° zu steigern ist, da sich sonst Menthan bildet.

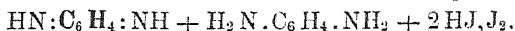
3. Der Drehungswinkel der Polarisationssebene wird um so mehr erhalten, je niedriger die Hydrogenisations-Temperatur war.

461. M. M. Richter: Über *N*-Chinhydrone.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Bei einem Versuch, das von Willstätter¹⁾ dargestellte *p*-Phenylen-diimin auf einem anderen Wege zu erhalten, wurde aus *p*-Phenylen-diamin und Jod in assoziierenden Lösungsmitteln eine schwarze Verbindung von der Formel $C_6H_8N_2J_2$ erhalten.

Es liegt hier zweifellos keine einfache Molekularverbindung vor, sondern mit Rücksicht auf die bekannten oxydierenden Eigenschaften des Jods, das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base. Die einfachste Erklärung, diese Verbindung als das jodwasserstoffsäure *p*-Phenylen-diimin anzusprechen, kann nicht zutreffend sein, da bekanntlich das von Willstätter erhaltene salzsäure *p*-Phenylendiimin farblos ist. Die Beobachtung aber, daß die Verbindung beim Erwärmen leicht Jod abspaltet, zeigt, daß hier ein Perjodid vorliegt und die Formel daher zu verdoppeln ist. Man kann die Bildung der Verbindung demnach so erklären, daß zuerst jodwasserstoffsäures *p*-Phenylen-diimin entsteht, an welches Salz sich dann ein Mol. *p*-Phenylen-diamin und noch ein Mol. Jod anlagern.



Der chinoide Teil der Formel ist durch Fettdruck hervorgehoben.

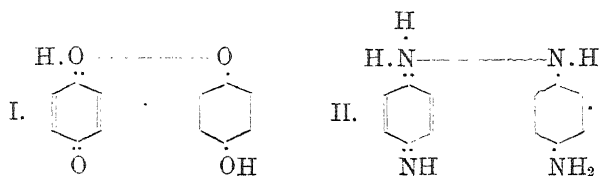
Die hierbei entstehende Base steht nun in einem gewissen Zusammenhang mit dem grünen Chinhydrone (aus Hydrochinon und *p*-Benzochinon), und wäre, wenn man diesem den Namen *O*-Chinhydrone gibt, am einfachsten mit *N*-Chinhydrone zu bezeichnen.

Überträgt man die von mir²⁾ gemachte Annahme, daß bei den *O*-Chinhydronen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung (I) vorliegt, auch auf

¹⁾ Willstätter, B. 37, 1499, 4606 [1904].

²⁾ Richter, B. 43, 3603 [1910].

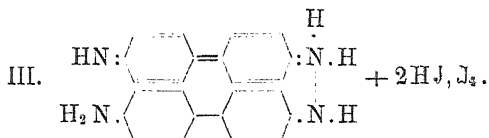
das *N*-Chinhydron, so gelangt man in analoger Weise für das *N*-Chinhydron zur Stickstoff-Stickstoff-Bindung (II).



Die Frage, ob die Existenz derartiger Verbindungen überhaupt möglich erscheint, kann bejaht werden. Für die Oxonium-Form der *O*-Chinhydrone spricht die Tatsache, daß der vierwertige Sauerstoff neben zwei negativen Valenzen noch zwei weitere positive besitzt, welche letztere sich wieder mit den negativen Valenzen des zweiwertigen Sauerstoffs absättigen können. Gleichartige Verhältnisse liegen beim Stickstoff vor, welcher bekanntlich gleichfalls positive und negative Valenzen besitzen kann.

Nach Abschluß der Arbeit fand ich, daß weitere Salze des *N*-Chinhydrons schon vor einigen Jahren bekannt geworden sind. Die betreffende Literatur ist im experimentellen Teil aufgeführt.

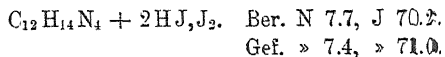
Die Bildung von *N*-Chinhydrone aus *p*-Diaminen mittels Jod scheint eine allgemeine Reaktion zu sein, so wurde z. B. aus Benzidindas Perjodid $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{J}_6$ (III) erhalten, welche aufzulösen ist in:



Auf *o*-Diamine wirkt Jod wesentlich anders ein; aus *o*-Phenylendiamin wurde das bekannte 2,3-Diamino-phenazin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$, gewonnen.

N-Benzochinhydron-dijodhydrat-perjodid.

Das Perjodid entsteht beim Eingießen einer Lösung von Jod in Benzol in eine Lösung von *p*-Phenylendiamin in Benzol mit der Maßgabe, daß Jod im Überschuß vorhanden ist. Der in Benzol unlösliche Niederschlag wird zur Entfernung des überschüssigen Jods mit Benzol gewaschen und im Exsiccator über Weichparaffin getrocknet.



Der etwas zu hoch gefundene Wert für Jod gibt zur Beanstandung keinen Anlaß, wenn man bedenkt, daß die Verbindung lediglich nur durch Auswaschen zur Analyse vorbereitet werden konnte.

Das Perjodid bildet ein fast schwarzes Pulver, welches beim Erwärmen Jod abspaltet und in Alkohol unter Zersetzung löslich ist. Die dem Salz zugrunde liegende Base ist außerordentlich zersetzlich und konnte aus diesem Grunde nicht in freiem Zustande erhalten werden.

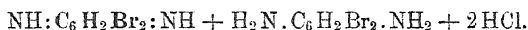
2.6.2'.6'-Tetrabrom-*N*-Benzochinhydron-dibromhydrat
($\text{HN:C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{:NH} + \text{H}_2\text{N.C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{.NH}_2 + 2\text{HBr}$).

Jackson und Calhane¹⁾ und Pringsheim²⁾ erhielten aus einer ätherischen Lösung von 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin mit Brom einen chromgrünen Niederschlag, welchen sie als das Bromhydrat des 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiimins, $\text{NH:C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{:NH}$, HBr, ansahen.

Kehrmann³⁾ wies dann schon darauf hin, daß hier eine chinhydronartige Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NH}_2)\text{:NH}_3\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2(\text{NH})\text{.NH}_2\text{Br}$ vorliegt, welcher Ansicht sich Jackson später anschloß.

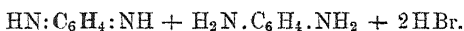
2.6.2'.6'-Tetrabrom-*N*-Benzochinhydron-dichlorhydrat.

Die Formel des von Jackson und Calhane¹⁾ dargestellten grünen Chlorhydrats, $\text{NH:C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{:NH}$, HCl, ist gleichfalls zu ändern in:



N-Benzochinhydron-dibromhydrat.

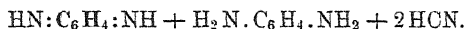
Das ebenfalls von Jackson und Calhane dargestellte blaue Bromhydrat erhält dementsprechend die Formel



Piccard⁴⁾ hat sich mit dem Absorptionsspektrum dieser Verbindung beschäftigt und auch das Nitrat hergestellt.

N-Benzochinhydron-dihydrocyanid.

Die von Meves⁵⁾ aus Cyan und *p*-Phenylendiamin erhaltene Molekularverbindung $2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 + (\text{CN})_2$ ist als das cyanwassersoffsaure *N*-Benzochinhydron anzusprechen.



¹⁾ Jackson und Calhane, B. **35**, 2495 [1902]; Am. **31**, 209 [1904].

²⁾ Pringsheim, B. **38**, 3354 [1905].

³⁾ Kehrmann, B. **38**, 3777 [1905]; **41**, 2340 [1908].

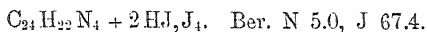
⁴⁾ Jackson und Calhane, Am. **31**, 209 [1904].

⁵⁾ Piccard, A. **381**, 357.

⁶⁾ Meves, J. pr. [2] **61**, 473.

N-Benzidinchinhydron-dijodhydrat-perjodid.

Das Perjodid wird in gleicher Weise aus Jod und Benzidin, beide gelöst in Benzol, dargestellt.



Gef. » 5.4, » 66.3.

Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches sich in Alkohol unter Zersetzung löst und schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator Jod abspaltet.

Salze des *N*-Benzidinchinhydrons sind schon von Barzilowsky¹⁾, von Schlenk²⁾, sowie von Willstätter und Piccard³⁾ beschrieben worden.

2.3-Diamino-phenazin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4$.

Die Einwirkung von Jod auf *o*-Phenylendiamin verläuft wesentlich anders. Es entsteht keine chinhydronartige Verbindung, sondern das bekannte 2.3-Diamino-phenazin.

Die Bildungsweise erinnert an die von Hübner und Frerichs⁴⁾ studierte Einwirkung von Jodeyan auf *o*-Phenylendiamin, wobei nach O. Fischer und Hepp⁵⁾ das 2.3-Diamino-phenazin entsteht.

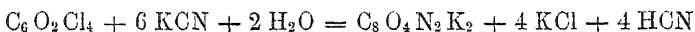
Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, November 1911.

462. M. M. Richter: Über Fluorescenz in der *p*-Benzochinon-Reihe.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Bei meinen Arbeiten über Chinhydronen bin ich einer Verbindung begegnet, welche ihrer Fluorescenz wegen das besondere Interesse des Chemikers in Anspruch nehmen dürfte; sie ist, worauf Hr. Professor H. Kauffmann mich besonders aufmerksam machte, das erste bekannte, fluorescierende *p*-Benzochinon-Derivat.

Diese Verbindung entsteht aus Chloranil und einer Lösung von Cyankalium in 85-prozentigem Methylalkohol nach folgender Gleichung:



und ist ihrem Verhalten nach als ein Dicyan-dioxy-benzochinon zu formulieren.

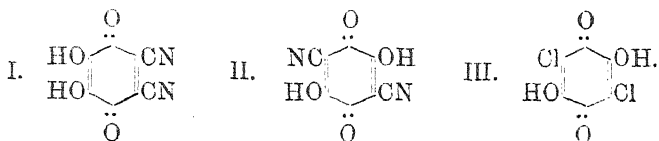
¹⁾ Barzilowsky, Ch. Z. **29**, 292. ²⁾ Schlenk, A. **363**, 313 [1909].

³⁾ Willstätter und Piccard, B. **41**, 3249 [1908].

⁴⁾ Hübner und Frerichs, B. **9**, 778 [1876]; **10**, 1715 [1877].

⁵⁾ O. Fischer und Hepp, B. **23**, 844 [1890].

Die Frage, ob die beiden CN- und OH-Gruppen in *ortho*-Stellung (I) oder in *para*-Stellung (II) zu einander stehen, ist zugunsten der Formel II entschieden worden.



Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß nach den Forschungen von H. Kauffmann¹⁾ bei OH-Gruppen die *ortho*-Stellung ein die Fluoreszenz wenig begünstigendes Moment bildet, und daß es mir nicht möglich war, beim Behandeln des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure das Imid der entsprechenden Säure zu erhalten.

Es gelang aber, das Nitril, wenn auch nur in geringer Ausbeute, noch auf einem anderen Wege zu erhalten, nämlich durch Kochen von Chloranilsäure (III) mit einer Lösung von Cyankalium in 85-prozentigem Methylalkohol. Hierdurch ist die *para*-Stellung der CN- und OH-Gruppen eindeutig festgelegt, denn die Konstitution der Chloranilsäure entspricht zweifellos der Formel III.

In Anlehnung an die Namen Nitranilsäure und Chloranilsäure ist die Verbindung als Cyananilsäure zu bezeichnen.

Sie ist eine starke Säure und besitzt, wie schon bemerkt, ein hervorragendes Fluoreszenzvermögen, welches namentlich bei ihren Salzen oft in prächtiger Weise in Erscheinung tritt. Die Cyananilsäure setzt sich mit dieser Eigenschaft zu der herrschenden Fluoreszenztheorie nun in direkten Gegensatz, so daß mir anfangs oft Zweifel kamen, ob hier wirklich noch ein wahres Chinonderivat vorlag. Ihre Eigenschaften aber, nämlich ein schwacher Chinongeruch, die tiefe Färbung der freien Säure und namentlich ihrer Salze, die große Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, welche schließlich zu gleichfalls fluoreszierenden, farblosen Benzolderivaten führen, und der auf das Chinon gut stimmende Wasserstoffgehalt bekunden in zwingender Weise, daß die Cyananilsäure chinoid konstituiert ist.

Sie ist aber, wie auch das Chloranil, nicht mehr zur Chinhydron-Bildung befähigt, was auch vorauszusehen war, da die Häufung negativer Gruppen im Chinonmolekül auf die Basizität des Sauerstoffes schwächend wirkt²⁾ und damit auch die Salz- und Chinhydron-Bildung vereitelt.

¹⁾ B. 40, 838 [1907].

²⁾ M. M. Richter, B. 43, 3607 [1910].

Nach H. Kauffmann¹⁾ wird die Fluoreszenz durch die Anwesenheit von zwei verschiedenen Gruppen im Molekül einer chemischen Verbindung herbeigeführt, welche er als luminophore und fluorogene Gruppen bezeichnete.

Als Luminophor kommt in der Regel der Benzolkern in Betracht. Als Fluorogene haben sich besonders erwiesen die ungesättigten Gruppen CO, COOH und Derivate, die Cyan-Gruppe, die Äthylen-Gruppe usw.

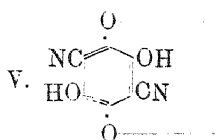
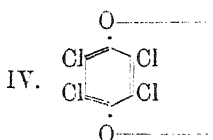
H. Kauffmann konnte aus seinen Arbeiten dann noch den allgemeinen Satz ableiten: »Je mehr ein Fluorogen zu seiner Bindung an ein Luminophor Partialvalenz beansprucht, desto größer ist seine Wirkung«.

Die Fluoreszenz ist demnach abhängig in erster Linie von dem Vorhandensein von Lumineszenz, in zweiter Linie von dem Eintritt einer fluorogenen Gruppe und in dritter von der Maximalbindung von Partialvalenz.

Diese Bedingungen werden nun aber vom Benzochinon nicht erfüllt, denn schon die Grundbedingung für die Fluoreszenz, nämlich die Lumineszenz, ist beim Benzochinon nicht vorhanden. H. Kauffmann²⁾ sagt hierüber wörtlich Folgendes: »Die Chinone leuchten alle nicht« und an anderer Stelle³⁾: »Keinesfalls sind sie chinoid, denn chinoide Substanzen besitzen sehr geringes oder gar kein Lumineszenz-Vermögen«.

Es liegt hier also ein Widerspruch vor, der zunächst unlösbar erscheint.

Die Cyananilsäure enthält allerdings zwei die Fluoreszenz besonders begünstigende *para*-ständige OH-Gruppen, jedoch nicht in benzoider, sondern in chinoider Form. Die *para*-ständigen CN-Gruppen repräsentieren dagegen die Fluorogene. Die Gegenwart der fluorogenen Gruppen allein genügt aber nicht, denn das Fehlen von Lumineszenz schließt nach Kauffmann auch bei Anwesenheit von fluorogenen Gruppen Fluoreszenz aus. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als für substituierte Chinonderivate die Peroxyd-Form des Chinons heranzuziehen und anzunehmen, daß dieser Form Lumineszenz zukommt:



¹⁾ B. 33, 1725 [1900]; 37, 2941 [1904]; 38, 789 [1905]; 40, 838 [1907].

²⁾ B. 33, 1736 [1900].

³⁾ B. 40, 843 [1907].

Für das Chloranil käme dann die Formel IV und für die Cyananilsäure die Formel V in Betracht. Bei dieser Formulierung würden die von H. Kauffmann aufgestellten Regeln erfüllt sein, als Luminophor der Hydrochinon-Kern und als Fluorogene die CN-Gruppen. Hierzu kommt, daß die fluorogene Cyan-Gruppe zu ihrer Bindung an den luminophoren Hydrochinonkern eine ganze Partialvalenz, bei der chinoiden Form dagegen nur eine halbe Partialvalenz beansprucht. Allerdings darf man hierbei nicht übersehen, daß die tiefe Färbung der Cyananilsäure dieser benzoiden Auffassung entgegensteht.

Der Ansicht, daß den tetrasubstituierten Chinonen die Peroxyd-Form zukommen wird, ist schon von Stewart und Baly¹⁾ auf Grund anderer Tatsachen Ausdruck gegeben worden.

Auch das Monochlor-chinon, 2,5-Dichlor-chinon und Trichlor-chinon liefern mit 85 % methylalkoholischer Cyankalium-Lösung intensive Fluoreszenzerscheinungen.

Chlor-chinon löst sich mit brauner Farbe und grüner Fluoreszenz, das 2,5-Dichlor-chinon mit rubinroter Farbe und roter Fluoreszenz, das Trichlor-chinon mit roter Farbe und ziegelroter Fluoreszenz.

Die aus Trichlor-chinon entstehende Verbindung ist zweifellos identisch mit der Cyananilsäure.

Hr. Prof. Kauffmann hat mit Rücksicht auf das Interesse, welches die Cyananilsäure für die Fluoreszenz-Theorie hat, sich freundlichst bereit erklärt, diese Verbindung und ihre Derivate noch eingehender zu untersuchen.

Cyananilsäure (*symm.* Dicyan-dioxy-*p*-benzochinon).

8.5 g Cyankalium werden in 20 ccm Wasser und 100 ccm Methylalkohol gelöst und 5 g Chloranil zugegeben. Unter starker Erwärmung färbt sich die Lösung dunkelrot; die Reaktion wird in etwa 30 Minuten, schließlich auf dem Wasserbade, zu Ende geführt. Man gibt hierauf etwa 15 ccm konzentrierte Salzsäure zu, bis die Farbe in gelbbraun umschlägt, und läßt die Flüssigkeit in einem gut ziehenden Digestorium verdunsten. Der aus Cyananilsäure und Chlorkalium bestehende Niederschlag wird dann mit warmem absoluten Alkohol behandelt und die Lösung filtriert.

Wie schon erwähnt, entsteht die Cyananilsäure auch aus Trichlorchinon und schließlich — allerdings in sehr geringer Ausbeute — auch beim Kochen von Chloranilsäure (nicht aber aus chloranilsaurem Natrium) mit 85 % methylalkoholischer Cyankalium-Lösung.

¹⁾ Soc. 89, 507, 618.

$C_8H_2O_4N_2 + 2H_2O$. Ber. C 42.5, H 2.6, N 12.4.

Gef. » 42.6, » 2.4, » 12.7.

Die Cyananilsäure, $C_8H_2O_4N_2 + 2H_2O$ (über Phosphorpentaoxyd getrocknet), besitzt kein gutes Krystallisationsvermögen; man bekommt aus Alkohol im besten Falle nur undeutliche, rosettenartige, braune Krystalle, welche keinen Schmelzpunkt besitzen und bei höherer Temperatur verkohlen. Sie ist eine starke Säure und zwar stärker als Essigsäure. Schweflige Säure ist nicht imstande, sie zum Dicyan-tetraoxy-benzol zu reduzieren. Sie ist ferner sehr schwer verseifbar. Erst bei Anwendung einer höchst konzentrierten Ätzkali-lösung (gleiche Teile Wasser und Ätzkali) setzt eine stärkere Ammoniak-Entwicklung beim Erwärmen ein. Die hierbei entstehende Säure konnte nicht isoliert werden.

Die Cyananilsäure besitzt noch schwachen Chinongeruch und ist mit Ausnahme von Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton in allen übrigen Solvenzien nur in geringen Mengen, aber stets mit Fluorescenz, löslich.

Die Fluorescenz erscheint in Wasser gelbgrün, in Wasserstoffsperoxyd orange, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform grün, in Ammoniak ziegelrot, in Ätznatron, Ätzkali, Kalk- und Barytwasser rot, in konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure grün. Das Ammoniumsalz ist in konzentriertem Ammoniak wenig löslich und kann auf diese Weise als ein dunkelrotes, amorphes Pulver erhalten werden. Das Kaliumsalz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht löslich. Das Silbersalz bildet einen in Wasser unlöslichen, braunen Niederschlag.

Von den Salzen zeigt das Ammoniumsalz die schönste Fluorescenz.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, November 1911.

463. Fr. Fichter und Bernhard Becker: Über die Bildung von Harnstoff durch Erhitzen von Ammonium-carbaminat.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

A. Basaroff¹⁾ hat gezeigt, daß Ammonium-carbaminat beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° unter Abspaltung von Wasser Harnstoff liefert; Léon Bourgeois²⁾ wiederholte diese Versuche und bestimmte die Ausbeuten, die indes bei den von ihm gewählten

¹⁾ J. pr. [2] 1, 283 [1870].

²⁾ Bl. [3] 17, 474 [1897].

Verhältnissen bescheiden ausfielen. Das Wesen der Reaktion ist durch die angeführten Arbeiten nicht aufgeklärt worden; wir haben es daher unternommen, durch systematische Versuche die besten Bedingungen zu ermitteln und den Verlauf der Wasserabspaltung zu untersuchen.

Das Ausgangsmaterial. Die Basaroffsche Methode zur Darstellung von Ammoniumcarbaminat durch Zusammenleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in Alkohol gibt ein Produkt, das nur sehr schwer von den letzten Spuren Alkohol befreit werden kann. Gerade für den vorliegenden Zweck ist aber die Beimengung selbst von ganz geringen Mengen Alkohol verhängnisvoll. Schon Basaroff führt an, daß das Erhitzen von Ammoniumcarbaminat mit Alkohol keinen Harnstoff liefere, ja er benutzte die große Beständigkeit des Carbaminats bei Gegenwart von Alkohol zum Umkrystallisieren des Salzes im Druckrohr. Unsere ersten Vorversuche ergaben nun, daß selbst im Exsiccator anscheinend völlig getrocknetes Carbaminat gar keinen oder nur sehr wenig Harnstoff liefert, und die wechselnden, meist schlechten Ausbeuten von Bourgeois sind wohl ausschließlich dem Umstande zuzuschreiben, daß sein Carbaminat nicht völlig alkoholfrei war.

Das Ammoniumcarbaminat zu den folgenden Versuchen wurde darum durch Zusammenleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in einem geräumigen Glasrohr dargestellt: im Innern des weiten Rohres verläuft ein engeres, mit fließendem Wasser gekühltes, an dessen Wänden sich das Carbaminat in durchscheinenden harten Krusten ansetzt. Die Verwendung einer Messingröhre ist wegen der guten Kühlung sehr vorteilhaft, liefert jedoch ein durch Cupri-tetramminsalze bläulich gefärbtes Carbaminat; der Kupfergehalt beeinflußt die Harnstoff-Ausbeute nicht.

Die Zusammenstellung einiger Parallelversuche mit Basaroffschem (I) und mit alkoholfreiem (II) Ammoniumcarbaminat mag die hemmende Wirkung des Alkohols zeigen.

Tabelle I.

	Temperatur	Füllung	Versuchsdauer Std.	Ausbeute an Harnstoff g	Ausbeute in Prozenten an umgewandeltem Carbaminat
I	130°	2.19 g in 41.4 ccm	18	0.16	9.50
II	130°	3.19 » » 49.0 »	18	0.653	27.06
I	130°	3.935 » » 52.7 »	48	0.34	11.34
II	130°	3.29 » » 43.5 »	48	0.688	27.2

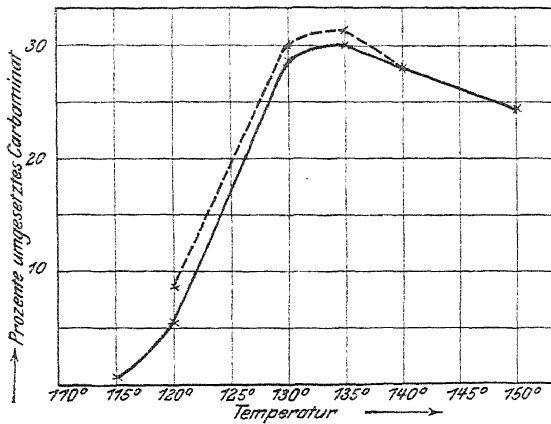
Die Apparatur. Statt der umständlichen und unsicheren Arbeit mit Glasröhren wurden die Hauptversuche in einer kleinen, 37 cm fassenden Stahlbombe ausgeführt, die zum Schutz gegen den Angriff der reagierenden Mischung mit einem genau passenden Zinnrohr gefüllt, mit einer Zinnplatte verschlossen und dann mit einem Deckelflansch verschraubt war, und die sowohl dem Druck als der chemischen Einwirkung vollkommen standhielt. Zur Konstanthaltung der Reaktionstemperatur diente ein Ölbad mit darin liegendem Heizkörper aus asbestumklöppeltem Nickeldraht, der durch Wechselstrom von 55 Volt erwärmt wurde. Die Aufarbeitung der einzelnen Versuche gestaltet sich höchst einfach. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Stahlrohrs in eine Schale gespült, auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches abgedampft, der Rückstand gewogen und ein aliquoter Teil davon in zweiprozentiger wäßriger Lösung nach Liebig mit Mercurinitrat titriert.

Der Einfluß der Temperatur. Basaroff und Bourgeois haben bei 130—140° gearbeitet, gehen aber nicht an, ob auch andere Temperaturen erprobt wurden. Zwei Versuchsreihen mit je 4 g Ammoniumcarbaminat in 37 cm mit 24-stündiger bzw. 48-stündiger Erhitzungsdauer bewiesen uns, daß in der Tat 135° das Temperatur-Optimum vorstellt.

Tabelle II.

Temperatur	Ausbeute an Harnstoff g	Ausbeute in Prozenten an umgesetztem Carbaminat
a) 24-stündige Erhitzung.		
115°	0.02	0.65
120°	0.16	5.20
130°	0.867	28.18
135°	0.925	30.07
140°	0.863	28.06
150°	0.747	24.28
b) 48-stündige Erhitzung.		
120°	0.32	8.75
130°	0.925	30.06
135°	0.96	31.20
140°	0.860	27.96

Die Ergebnisse sind in folgender Figur vereinigt, worin die ausgezogene Linie die 24-stündigen, die gestrichelte Linie die 48-stündigen Versuche darstellt.



Ausgezogene Linie: 24 Stdn. Erhitzungsdauer.
 Gestrichelte Linie: 48 Stdn. Erhitzungsdauer.

Fig. 1.

Der Einfluß der Füllung des Rohres. Bei allen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß der Grad der Füllung des Druckrohres von Einfluß ist; das hatte auch schon Bourgeois bemerkt und darum vorgeschrieben, die Röhren möglichst voll zu packen. Mit der 37 cm fassenden Stahlbombe haben wir eine Versuchsreihe mit zunehmenden Chargen durchgeführt mit folgendem Ergebnis.

Tabelle III.

Temperatur 135°.

Füllung Carbaminat	Versuchsdauer	Ausbeute an Harnstoff	Ausbeute in Pro- zenten an umge- setztem Carbaminat
g	Stdn.	g	
1.2	24	Spur	—
2	24	0.21	13.6
3	24	0.646	28.0
4	48	0.96	31.2
8	48	2.26	36.6
16	48	4.55	36.7
16	72	4.92	40.0
24	96	7.50	40.64

Die Ergebnisse sind in folgender Figur graphisch dargestellt durch die ausgezogene Kurve.

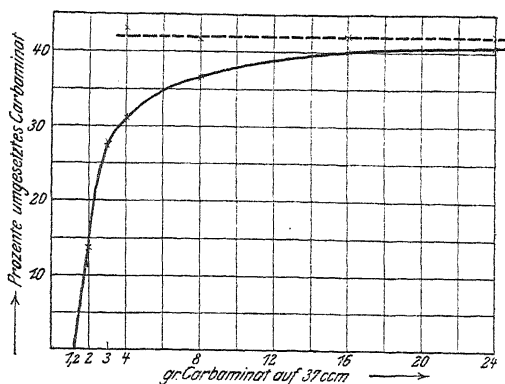


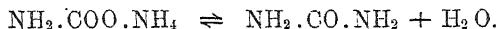
Fig. 2.

Wir gelangten also durch Steigerung der Charge zu einer bedeutend höheren Ausbeute, als bei allen bisherigen Versuchen; 7.50 g Harnstoff repräsentieren 31.5% vom Gewicht der angewandten 24 g Ammoniumcarbinamat.

Theorie der Bildung von Harnstoff beim Erhitzen von Ammonium-carbinamat.

Auf Grund des großen Einflusses der Rohrfüllung auf die Harnstoffausbeute scheint uns folgende Anschauung die Reaktion am besten zu erklären.

Ammoniumcarbinamat zerfällt bei Temperaturen über 115° in Wasser und Harnstoff, die zusammen ein chemisches Gleichgewicht bilden:



Ob dabei etwa Ammoniumcyanat eine Vermittlerrolle spielt im Sinne des Schemas:

$\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 \rightleftharpoons \text{N}\equiv\text{C}-\text{O.NH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
das ist für die nächsten Überlegungen gleichgültig, und wir können deshalb die Reaktion einstweilen auf Grund des einfachen Schemas diskutieren.

Bekanntlich dissoziiert Ammoniumcarbinamat sehr leicht und ist unter gewöhnlichem Druck schon bei 60° vollkommen zerfallen in NH_3 und CO_2 . Aber die Zerfallsprodukte kommen für die Harnstoffbildung nicht in Betracht, nur das unvergaste Ammoniumcarbinamat kann reagieren; deshalb geht die Reaktion nur im Druckrohr vor sich.

Auch im Druckrohr vergast natürlich ein Teil des Ammoniumcarbaminats; jeder Temperatur entspricht ein ganz bestimmter Dissoziationsdruck. Die von A. Naumann¹⁾ und zahlreichen anderen Forschern aufgenommene Dissoziationsdruck-Kurve setzt sich über 60° in immer steilerem Anstieg fort. Wir haben in einem kleinen, ungleichschenkligen Manometer, in dessen kürzerem, oben erweiterten Teil einige Gramm Ammoniumcarbaminat eingeschmolzen waren, während der capillare, mit Millimeterteilung versehene U-förmige Teil Quecksilber und im längeren Schenkel Luft eingeschlossen enthielt, und der Stand der Sperrflüssigkeit in beiden Schenkeln während des Versuches am Kathetometer abgelesen werden konnte, die Dissoziationsdrucke bei den für uns in Betracht fallenden Temperaturen bestimmt. Das Manometer wurde im Dampf einer geeigneten Flüssigkeit erhitzt und gab

bei 130°	36.6, 36.9 Atm.,
» 133°	41 Atm.,

also in jener Gegend ein rasches Anwachsen des Druckes mit zunehmender Temperatur (über 4 Atm. für 3°). Van't Hoff²⁾ hat, beim Versuche, die kritische Temperatur des Ammoniumcarbaminats zu bestimmen, die Temperatur bis 230° gesteigert und dabei stets infolge des gewaltigen Druckes seine Röhren durch Explosion verloren, ohne die gehoffte kritische Erscheinung erzielt zu haben.

Ein Teil des im Rohre eingeschlossenen Carbaminats wird nun jedesmal bei der Erhitzung in Dampf verwandelt, bis der konstante Dissoziationsdruck erreicht ist. Bei geringer Füllung des Rohres wird natürlich relativ mehr Ammoniumcarbaminat vergast als bei starker Füllung, und da die Reaktion ausschließlich im unvergasten Ammoniumcarbaminat verläuft, das sich nach und nach verflüssigt, so kann die Ausbeute gesteigert werden durch stärkere Füllung des Rohres. Mit der Füllung von 24 g auf 37 ccm ist aber die Grenze augenscheinlich erreicht.

Der schädliche Einfluß einer zu hohen Temperatur erklärt sich dadurch, daß ein um so größerer Anteil des Carbaminats vergast werden muß, um den rasch wachsenden Dissoziationsdruck herzustellen, und daß dadurch die reaktionsfähige undissoziierte Menge abnimmt.

Berechnet man die Ausbeuten auf das vorhandene unvergaste Carbaminat, so ergibt sich bei den Versuchen der Tabelle III eine sehr angenäherte Konstanz der Ausbeute, dargestellt durch die gestrichelte Kurve der Figur.

¹⁾ A. 160, 1 [1871].

²⁾ B. 18, 2089 [1885].

Tabelle IV.

a) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4$.		
1. Ammoniumcarbaminat (96 Stdn.)	40.6 %	umgesetztes Carbaminat
2. $\text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (48 »)	39.8 »	unzersetzter Harnstoff
b) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.		
1. $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (30 Stdn.)	12.0 %	umgesetztes Carbaminat
2. käufli. Ammoniumcarbonat (72 »)	15.5 »	»
$\text{NH}_2\text{COO.NH}_4, 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ¹⁾ entsprechend $2\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$		
3. $\text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	14.7 »	unzersetzter Harnstoff
c) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.		
1. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ (72 Stdn.)	6.8 %	umgesetztes Carbaminat
2. NH_4HCO_3 (72 »)	7.03 »	»
entsprechend $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$		
3. $\text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	7.9 »	unzersetzter Harnstoff
d) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.		
$\text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	4.01 %	unzersetzter Harnstoff
e) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.		
$\text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	2.0 %	unzersetzter Harnstoff

Die Reaktion verläuft nicht nur in einem Sinne, sondern es handelt sich um ein wirkliches Gleichgewicht, das von der Gegenseite her ebensogut erreicht werden kann. Das beweisen Versuche über die Zersetzung von Harnstoff durch Erhitzen mit Wasser. Im Zusammenhang mit diesen stellten wir aber auch Versuche an über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat und käuflichem Ammoniumcarbonat von der Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{COO.NH}_4, 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$, und diese führen uns zu dem Schlusse, daß von allen Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure nur das Ammoniumcarbaminat im Druckrohr bei 135° beständig ist, und daß man aus jeder Mischung der Molekelarten $\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Analysiert nach J. H. Fenton, B. 11, 2146 [1878]; 19 Ref., 204 [1886]. L. Bourgeois erzielte mit käuflichem Ammoniumcarbonat eine Maximalausbeute von 9.5 % vom Gewicht der angewandten Substanz, die oben angegebene beträgt 9.8 %. Bei diesem Präparat fiel eben die hemmende Wirkung des Alkohols weg, welche die übrigen Zahlen von Bourgeois entstellt.

und $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, gleichgültig, ob man von Ammoniumsalzen oder von Gemengen von Harnstoff und Wasser ausgeht, bei 135° nach genügend langem Erhitzen stets einen Gleichgewichtszustand erzielt, der nur abhängig ist von dem Verhältnis von Ammoniumcarbaminat und Wasser in der ursprünglichen Mischung. Die Tabelle IV vereinigt die verschiedenen Versuche der Harnstoffbildung und Harnstoffzersetzung, alle erzielt bei 135° und möglichst gleicher Füllung des Druckrohres; die Versuchsdauer ist nicht durchweg dieselbe, und das bedingt ein gewisses Schwanken der Werte. Beim Ammoniumbicarbonat und beim käuflichen Ammoniumcarbonat sind die Ausbeuten besser als bei den entsprechenden Mischungen mit dem Verhältnis $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = 2:1$, offenbar weil infolge des erhöhten Kohlendioxyddruckes die Dissoziation des Carbaminats zurückgedrängt wird¹⁾.

Bei der Zersetzung von Harnstoff durch Erhitzen im Rohr mit Wasser konnten wir, wenn nur sehr kurze Zeit und nur auf 115° erwärmt war, Cyanat qualitativ nachweisen. In einem vollkommen parallel geführten, gleich hoch und gleich lange erhitzten Versuch mit Ammoniumcarbaminat hatte sich wohl Harnstoff gebildet, aber Cyanat war nicht nachzuweisen. Bei Temperaturen über 115° und bei längerem Erhitzen war auch bei der Harnstoffzersetzung kein Cyanat mehr aufzufinden. Ob Ammoniumcyanat nur bei der Harnstoffzersetzung als Zwischenprodukt auftritt, oder ob es bei allen Versuchen ein allerdings sehr rasch durchlaufenes und unbeständiges Zwischenglied darstellt, läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht entscheiden²⁾.

Basel, Anorgan. Abteil. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

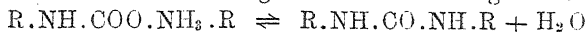
¹⁾ Man beobachtet bei Versuchen mit bicarbonathaltigen Mischungen nach dem Erkalten Druck im Rohr vom frei gewordenen Kohlendioxyd, während Ammoniumcarbaminat nach dem Erkalten keinen Druck aufweist.

²⁾ Vergl. auch C. E. Fawsitt, Ph. Ch. 41, 601 [1902]; R. Escales, Ch. Z. 35, 595 [1911].

464 Fr. Fichter und Bernhard Becker: Über die
Bildung symmetrisch dialkylierter Harnstoffe durch Erhitzen
der entsprechenden Carbamate.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

In der Voraussetzung, daß die Umwandlung alkylierter Carbamate in symmetrisch dialkylierte Harnstoffe in ähnlicher Weise verlaufe wie die Umwandlung des Ammonium-carbaminats in Harnstoff, haben wir einige primäre Amine in dieser Richtung untersucht, und durchweg die in der vorhergehenden Abhandlung auseinandergesetzte Auffassung der Reaktion als Gleichgewicht nach dem allgemeinen Schema:

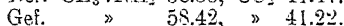
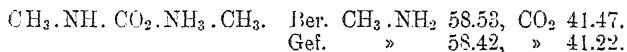


bestätigen können. Die Temperatur-Optima liegen bei den Dialkylharnstoffen allgemein höher als beim Harnstoff, und die Ausbeuten sind besser.

1. Methyl-carbaminsaures Methyl-ammonium.

Durch Zusammenleiten von Kohlendioxyd und trockenem Methylamin-Gas in ein zylindrisches Gefäß, das ein konzentrisches, durch fließendes Wasser gekühltes Rohr enthält und äußerlich von Eis umgeben ist, erhält man weiße, stark nach Methylamin riechende Krystallkrusten vom Schmp. 105°, die sich vom Ammoniumcarbaminat durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie durch ihre große Zerfließlichkeit unvorteilhaft unterscheiden.

In der wäßrigen Lösung tritt völlige Spaltung ein: Sie reagiert stark alkalisch und läßt sich direkt mit 0.1-n. Salzsäure titrieren.



Je 2 g des Carbaminats wurden in kleine Glasröhrchen von 6—8 ccm Inhalt eingeschmolzen und erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Alkohol herausgespült und in der Schale auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Carbaminat völlig verflüchtigt war und der Rückstand beim Abkühlen zu einer trocknen, fast farblosen Krystallmasse von nahezu reinem *symm.* Dimethyl-harnstoff (Schmp. 96°) erstarrte.

Temperatur	Versuchsdauer Std.	Ausbeute an Dimethylharnstoff	Ausbeute in Pro- zenten umgesetzten Carbaminats
		g	
120°	20	—	—
130°	20	0.18	10.8
140°	20	0.26	15.6
150°	20	0.52	31.2
150°	40	0.96	57.6
160°	20	0.90	54.0
160°	40	1.00	65.0
170°	20	1.14	68.4
180°	20	1.10	66.0

2. Äthyl-carbaminsäures Äthyl-ammonium.

Nach dem beim methylecarbaminsäuren Methylammonium geschilderten Verfahren wird ein weißes, krystallinisches Salz erhalten, das im zugeschmolzenen Röhrchen bei 118° schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich und etwas weniger hygroskopisch ist als das niedrigere Homologe.

$C_2H_5.NH.CO_2.NH_2.C_2H_5$. Ber. $C_2H_5.NH_2$ 67.20, CO_2 32.80.

Gef. » 66.90, » 32.83, 32.76.

Die Anordnung der Versuche zur Umwandlung in symmetrischen Diäthyl-harnstoff unter Verwendung von je 2 g Carbaminat entsprach der oben geschilderten; der erhaltene Diäthylharnstoff war rein und schmolz bei 106°.

Temperatur	Versuchsdauer	Ausbeute an Diäthylharnstoff	Ausbeute in Pro- zenten umgesetzten Carbaminats
	Stdn.	g	
120°	20	0.14	8.09
130°	20	0.28	16.17
130°	40	0.42	24.26
140°	40	0.84	48.54
150°	20	0.90	51.98
150°	40	1.02	58.91
160°	20	0.79	45.63
160°	40	0.81	46.78
170°	20	0.56	32.35

Ein Versuch zur Umkehrung der Reaktion, ausgehend von einer Mischung gleicher Molekeln Wasser (0.32 g) und Diäthylharnstoff (2.06 g), enthielt nach 40-stündigem Erhitzen auf 150° noch 1.24 g oder 60.18 % unzersetzten Harnstoff, also merklich dieselbe Zahl wie beim entsprechenden Bildungsversuch (58.91 %).

3. Benzyl-carbaminsäures Benzyl-ammonium.

Durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in eine scharf getrocknete, ätherische Lösung von Benzylamin erhält man eine zunächst gallertartige, allmählich krystallinisch werdende Fällung des Carbaminats, das bei 100° schmolz¹⁾.

Das Erhitzen von je 2 g in zugeschmolzenen Röhrchen ergab, nachdem der Röhreninhalt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgezogen war, nahezu reinen symmetrischen Dibenzyl-harnstoff, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol den richtigen Schmp. 167° aufwies.

¹⁾ F. Tiemann und L. Friedländer, die den Körper bei der trocknen Destillation von Phenylaminoessigsäure erhielten, geben als Schmp. 99° an, B. 14, 1969 [1881].

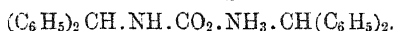
Temperatur	Versuchsdauer	Ausbeute an Dibenzylharnstoff	Ausbeute in Pro- zenten umgesetzten Carbaminats
	Stdn.	g	
150°	20	0.74	39.8
160°	20	0.88	47.3
170°	20	0.98	52.7
180°	20	1.04	55.9
180°	40	1.08	58.0

Es ist wohl möglich, daß die Ausbeuten an alkylierten Harnstoffen in den drei geschilderten Fällen durch stärkere Füllung der Röhren noch gesteigert werden können.

4. Benzhydryl-carbaminsaures Benzhydryl-ammonium.

Um die Grenzen der Reaktion kennen zu lernen, haben wir auch das Benzhydrylamin¹⁾ untersucht.

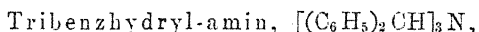
Durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in eine getrocknete, ätherische Lösung von Benzhydrylamin fällt das Carbaminat als voluminöser, weißer Niederschlag, der in Äther mäßig, in Alkohol leicht löslich ist, beim Erwärmen mit Wasser schmilzt und sich zersetzt und einen Schmelzpunkt von 165° (unter Zersetzung) aufweist.



Ber. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{NH}_2$ 89.27, CO_2 10.73.

Gef. » 89.6, 89.9, » 10.98.

Beim Erhitzen des wegen seiner voluminösen Beschaffenheit zu Pastillen gepreßten Carbaminats im Druckrohr auf 180—200° fand eine Abspaltung von Ammoniak statt, und die gelbbraun gefärbte Reaktionsmasse enthielt einen in Äther leicht löslichen Bestandteil, der, aus heißem Alkohol durch Wasserzusatz krystallisiert, feine büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 144° bildet. Seiner Zusammensetzung nach ist er als



zu betrachten.

$\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{N}$. Ber. C 90.83, H 6.45, N 2.72.

Gef. » 90.98, » 6.40, » 2.86.

Das tertiäre Amin ist unlöslich in wäßrigen Säuren, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Es bildet ein in Benzol unlösliches Pikrat.

Harnstoffbildung trat also in diesem Fall nicht mehr ein; die Reaktion führte zu einem Ausweichprodukt.

¹⁾ H. Goldschmidt, B. 19, 3233 [1886].

5. Diäthyl-carbaminsaures Diäthyl-ammonium.

Wenn Carbanilate aus sekundären Aminen die Umwandlung in Harnstoff erfahren würden, so böte dies einen Beweis gegen die Annahme von Alkyl-Isocyanaten als Zwischenprodukten.

Diäthylamin wird im langsamen Kohlendioxydstrom in ein innen und außen gekühltes Gefäß destilliert und kondensiert sich dort nach einiger Zeit zu einer weißen, trocknen, krystallinischen Masse von diäthylcarbaminsaurem Diäthylammonium, die schon bei Zimmertemperatur schmilzt und sich beim Stehen bräunlich färbt.

$(C_2H_5)_2N.CO_2.NH_2(C_2H_5)_2$. Ber. $(C_2H_5)_2NH$ 76.87, CO_2 23.13.
Gef. » 76.40, » 23.72.

Leitet man Kohlendioxyd in flüssiges Diäthylamin, so erhält man eine halbfeste Masse, die beim Ausziehen mit Äther geringe Mengen weißer Krystalle zurückläßt. Derselbe Körper entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine (nicht getrocknete) ätherische Diäthylamin-Lösung. Die Krystalle halten sich nur im verschlossenen Gefäß, an der Luft verlieren sie Kohlendioxyd und werden feucht. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmelzen sie bei 70° unter plötzlicher Zersetzung. Der Analyse nach ist der Körper Diäthylammonium-bicarbonat.

$(C_2H_5)_2NH_2.HCO_3$. Ber. $(C_2H_5)_2NH$ 54.10, CO_2 32.57.
Gef. » 54.20, » 31.96.

Beim Erhitzen von diäthylcarbaminsaurem Diäthylammonium im Druckrohr auf Temperaturen zwischen 130° und 250° wurde stets der pfefferminzartige Geruch des Tetraäthyl-harnstoffes und eine schwache Trübung der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes beim Zusatz von Alkali beobachtet, aber wägbare Mengen von Tetraäthyl-harnstoff wurden nie erhalten.

6. Hydrazin-carbonsaures Ammonium.

R. Stollé und K. Hofmann¹⁾ haben gefunden, daß hydrazin-carbonsaures Hydrazin beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° zum Teil in Carbohydrazid übergeht. Offenbar bedarf aber diese Reaktion keines Druckes, denn 140° wird von den gleichen Autoren als Siedepunkt des hydrazincarbonsauren Hydrazins angegeben. In der Tat zeigte uns ein Versuch, bei dem wir 3.5 g hydrazincarbonsaures Hydrazin am Rückflußkühler 20 Stunden lang auf 140° hielten, daß 2.85 g Carbohydrazid oder 97.7 % der theoretischen Ausbeute entstanden waren: es handelt sich also nicht um eine der Harnstoffbildung vergleichbare Reaktion. Wohl aber bietet sich ein Analogon zum bisher besprochenen bei der Untersuchung des Ammoniumsalzes der Hydrazin-carbonsäure.

¹⁾ B. 37, 4523 [1904].

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf in Alkohol suspendiertes hydrazincarbonsaures Hydrazin verwandeln sich bei tüchtigem Durchschütteln die Tröpfchen in farblose Krystallnadeln. Ebenso läßt sich das Salz darstellen durch Überleiten von Ammoniakgas über trockne Hydrazincarbonsäure in einer Glasröhre in dünner Schicht; unter Erwärmung entsteht zuerst eine klebrige Masse, die aber schließlich hart und trocken wird. Im verschlossenen Gefäß hält sich das Salz unverändert, aber an der Luft verliert es unter Zerfließen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen auf 50—60° alles Ammoniak. Von einer Analyse mußte der großen Unbeständigkeit wegen abgesehen werden.

Nach dem Erhitzen in kleinen, 6—8 ccm fassenden Röhrchen wurde auf dem Wasserbad das Ammoniak vertrieben, dann durch Salzsäure die Hydrazincarbonsäure zersetzt, die Lösung mit Bariumcarbonat eingedampft und mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug hinterließ eine trockne, krystallinische Masse von Semicarbazid, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 95° aufwies.

Hydrazin- carbonsaures Ammonium	Temperatur	Versuchs- dauer	Ausbeute an Semicarbazid	Ausbeute in Prozenten um- gesetzten Carbaninats
g		Std.	g	
2.1	110°	20	0.62	36.6
2.25	120°	20	0.93	51.2
2.05	120°	40	0.85	51.4
1.8	130°	20	0.63	43.4
2.0	145°	20	0.35	21.7

Basel, Anorgan. Abteil. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

465. Karl Stutz:

Über das Anhydrierungsprodukt der Mandelsäure.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

Mandelsäure liefert bei der Abspaltung von Wasser eine amorphe, glasige Masse, die schon verschiedentlich beschrieben worden ist. J. Biedermann¹⁾ stellte den Körper dar durch sechsstündiges Kochen von Mandelsäure mit Essigsäureanhydrid, während C. A. Bischoff und P. Walden²⁾ die glasige Substanz durch Erhitzen der Mandelsäure auf 200—205° bereiteten; vor kurzem erhielt H. Staudinger³⁾ das Produkt beim vorsichtigen Erhitzen von Mandelsäure im Vakuum.

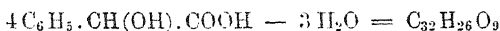
¹⁾ B. 24, 4083 [1891]. ²⁾ A. 279, 118 [1894]. ³⁾ B. 44, 545 [1911].

Ich habe nun beobachtet, daß Mandelsäure schon durch Erwärmen im Trockenschrank anhydriert werden kann, wenn man ihr etwas Schwefelsäure zusetzt.

Reine Mandelsäure wurde mit 5% reiner Schwefelsäure¹⁾ vermischt und im Dampftrockenschrank während 8 Stunden auf 93° erhitzt. Es entsteht ein zähflüssiger, klarer Sirup, der beim Erkalten im Exsiccator zu einer glasartigen Masse erstarrt. Bei Anwendung geringerer Mengen von Schwefelsäure ist längeres Erhitzen nötig, z. B. mit 1% Schwefelsäure 20 Stunden. Die Anhydrierung gelingt bei längerer Versuchsdauer übrigens schon bei 80°. Auch Salzsäure ist imstande, die Wasserabspaltung zu vermitteln; mit einem Zusatz von 10% Salzsäure wurde in 20 Stunden bei 92° der gleiche Sirup erhalten.

Der glasig erstarrte Sirup ist in Wasser und in Natriumcarbonatlösung in der Kälte unlöslich, in Äther löslich. C. A. Bischoff und P. Walden fanden ihr Produkt in Äther unlöslich, während J. Biedermann es aus einer ätherischen Lösung gewann.

Die Elementaranalysen (mit Berücksichtigung des Schwefelsäuregehaltes) gaben Werte, die sich am besten mit einem nach der Gleichung



entstandenen Anhydrid vereinigen lassen.

0.2509 g Subst.: 0.6353 g CO₂, 0.1119 g H₂O. — 0.2681 g Subst.: 0.6780 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.2545 g Subst.: 0.6493 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$. Ber. C 69.31,

H 4.69.

Gef. » 69.06, 68.97, 69.58, » 4.99, 5.18, 5.03.

Das Lactid $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_2$ würde verlangen C 71.62% und H 4.51%.

Durch Kochen mit überschüssiger *n*-Natronlauge wurde das glasige Produkt schließlich völlig gelöst. Titriert man dann mit *n*-Salzsäure zurück, so läßt sich das Äquivalentgewicht des Anhydrids bestimmen, das ebenfalls mit der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$ im Einklang steht.

3.56 g der im Vakuum getrockneten Substanz verbrauchten 25.9 cem *n*-Natronlauge.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$ Äquivalentgewicht. Ber. 138.55. Gef. 137.0.

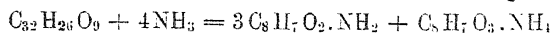
$(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2)_2$ » » 134.06.

Dennoch trage ich Bedenken, dem glasigen Anhydrid die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$ zuzuschreiben. Denn bei der Einwirkung von Ammoniak gewann ich daraus mehr Mandelsäureamid, als dieser Formel entspricht. Es ist unnötig, diese Reaktion durch Erhitzen in einer Druckflasche zu vollziehen, wie Biedermann vorschreibt. Wenn man das frisch bereitete, noch warme, zähflüssige Anhydrid mit konzentriertem

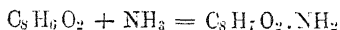
¹⁾ Zugesezt in Form der abgemessenen Menge doppeltnormaler Schwefelsäure.

wässrigem Ammoniak übergießt, so löst es sich nach kurzer Zeit, und nach etwa zwei Stunden scheiden sich Krystalle von Mandelsäureamid aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein sind und den Schmp. 131—132° zeigen.

11.71 g Mandelsäure wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure im Trockenschrank in das Anhydrid übergeführt, das seinerseits beim Behandeln mit Ammoniak 9.60 g Mandelsäureamid gab. Nach der Gleichung:



wären nur 8.72 g Amid zu erwarten, nach der Gleichung



aber 11.63 g.

Entweder sind, ähnlich wie bei der Salicylsäure, eine Reihe verschiedener Anhydrisierungsprodukte möglich, und der glasartige Stoff ist ein Gemisch derselben¹⁾. Oder es liegt das eigentliche Lactid der Mandelsäure vor, das aber wegen seiner amorphen Beschaffenheit sich vom letzten Rest des abgespaltenen Wassers nicht befreien läßt. Die angegebene einfache Darstellungsmethode wird die weitere Untersuchung des Körpers sehr erleichtern.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

466. M. Nierenstein und Muriel Wheldale: Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. I. Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Quercetins.

(Eingegangen am 20. November 1911.)

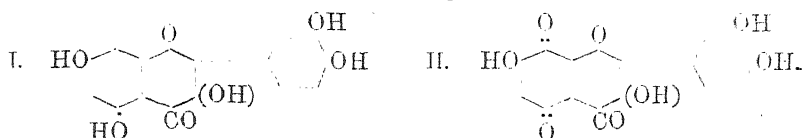
Alle roten, violetten und blauen Blütenfarbstoffe werden der sog. Anthocyanin-Gruppe eingereiht²⁾. Sie geben die für diese Gruppe charakteristischen Farbenreaktionen: Blaugrün mit Alkalien und Rot mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Anthocyane werden als Oxydationsprodukte der Gerbstoffe angesehen, außerdem scheint auch ein genetischer Zusammenhang zwischen den gelben Pflanzenfarbstoffen: den Flavonen und Xanthonen, und dem Anthocyanin zu

¹⁾ Als solches fassen ihn Bischoff und Walden auf, deren Analysenzahlen (C 69.36% und 69.98%, H 4.71% und 4.96%) den meinigen sehr nahe liegen.

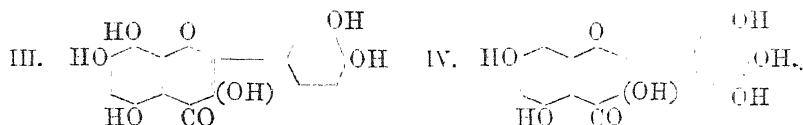
²⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen 1, 471. Vergl. auch V. Grafe, Studien über das Anthocyan. III. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. CXX, Abtlg. I, Juni 1911. (Diese Arbeit gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Publikationen über Anthocyane.)

existieren, worauf schon Wheldale¹⁾ bei ihren Kreuzungsversuchen von Anthirrhinum hingewiesen hat. Wir haben es daher versucht, Quercetin und Euxanthon zu oxydieren, und haben so rote Oxydationsprodukte, die obige Reaktionen für Anthocyanin gaben, erhalten. Ob das hier beschriebene Oxydationsprodukt des Quercetins als eigentliches Anthocyanin aufzufassen ist, werden erst weitere Untersuchungen ergeben müssen.

Was nun den Oxydationsvorgang des Quercetins anbetrifft, so verläuft er folgendermaßen: das Quercetin (I) wird zu dem von uns Querceton²⁾ genannten Produkt (II) oxydiert, wobei das gelbe Quercetin in das rote Querceton übergeht.



Von Interesse ist ferner der Übergang des roten Quercetons bei acetylierender Reduktion in ein gelbgefärbtes Oxyquercetin, das 1.3.4.4'.5'-Pentaoxy-flavonol (III), ein Isomeres des Myricitins³⁾ (IV).



Wir haben hier eine schöne Demonstration des Überganges eines gelben Pflanzenfarbstoffes über ein rotes Pigment (Anthocyanin?) zu einem hydroxylreicheren gelben Pflanzenfarbstoff, ein Vorgang, der sich bekanntlich öfters beim Kreuzen von Pflanzen abspielt. Wir werden hierauf in einer weiteren Mitteilung zurückkommen.

Oxydation des Quercetins (I) zum Querceton (II).

5 g Quercetin (Kahlbaum) werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Chromsäure in 200 ccm Eisessig unter starker Kühlung zu je 10 ccm versetzt und auf der Schüttelmaschine 48 Stunden ge-

¹⁾ P. R. S. **81**, 46 [1909]; Proc. Cambridge phil. soc. **15**, 137 [1909]; Journ. of genetics **1**, 133 [1911]; Ztschr. f. induktive Abstammungs- und Vererbungslehre **3**, 321 [1910].

²⁾ Die Bezeichnung Querceton leiten wir vom Catechon, dem Oxydationsprodukt des Catechins, ab (vergl. Kostanecki und Tambor, B. **35**, 1867 [1902]).

³⁾ A. G. Perkin und Hummel. Soc. **69**, 1287 [1896]; **77**, 427 [1900]; A. G. Perkin, ibid. **99**, 1721 [1911].

schüttelt. Die Ausscheidung des Quercetons beginnt schon in den ersten 2 Stunden; man erhält, wenn man am 3. Tage mit 50 ccm Wasser versetzt, 3.8 g des trocknen Produktes, was 81 % der Theorie entspricht. Das Querceton stellt so ein rotes, amorphes Pulver dar. Es krystallisiert aus Chinolin und Nitrobenzol in kleinen, schimmernnden, tief rot gefärbten Nadeln, die nicht unter 360° schmelzen. Das Krystallisationsprodukt enthält Chinolin und Nitrobenzol, von denen es sich durch Waschen mit Alkohol und Äther befreien läßt. Außer in Chinolin und Nitrobenzol ist das Querceton in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln unlöslich. In Alkali löst es sich mit blauer¹⁾ und in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Für die Analyse wurde das Produkt längere Zeit bei 160° getrocknet.

0.1708 g Sbst.: 0.3558 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.1264 g Sbst.: 0.2646 g CO_2 , 0.0312 g H_2O . — 0.2046 g Sbst.: 0.4268 g CO_2 , 0.0517 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_8$. Ber. C 56.64,

H 2.53.

Gef. » 56.81, 57.09, 56.91, » 3.05, 2.73, 2.81.

Versuche, das Querceton zu acetylieren, auch mittels konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, sind fehlgeschlagen. Ganz unbefriedigende Resultate ergab die Methylierung mittels Dimethylsulfat und auch mit Jodalkyl. Dagegen gelingt es, das Querceton zu benzoylieren.

Tetrabenzoyl-querceton. 0.5 g Querceton, in 75 ccm Chinolin und 25 ccm Pyridin gelöst, werden unter Eiskühlung mit 5 g Benzoylchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch sich 3–4 Stunden überlassen. Hierauf wird mit viel absolutem Alkohol verdünnt, wobei sich das Benzoylderivat als krystallinisches Pulver abscheidet. Aus viel Alkohol krystallisiert es in kleinen, scharfen Nadeln, die bei $281\text{--}283^{\circ}$ unter starker Zersetzung schmelzen; jedoch ist der erwähnte Schmelzpunkt nicht scharf und schwankend. Erwärmt man das Benzoylderivat mit verdünntem Alkali, so löst es sich zuerst mit roter Farbe, die bei weiterem Erwärmen blau wird.

0.1804 g Sbst.: 0.4651 g CO_2 , 0.0628 g H_2O .

$\text{C}_{43}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$. Ber. C 70.49, H 3.28.

Gef. » 70.36, » 3.81.

Alkalischmelze des Quercetons. Ähnlich den Flavon-Verbindungen müßte man bei der Alkalischmelze des Quercetons Proto-

¹⁾ Wie schon erwähnt, lösen sich die Anthocyane mit blau-grüner Farbe in Alkali. Dies beruht wahrscheinlich auf der Anwesenheit von unveränderten gelben Farbstoffen: so erhält man auch beim Querceton bei Zusatz von einer Spur Quercetin eine schöne blau-grüne Färbung.

catechusäure und 1.3-Dioxy-*p*-benzochinon resp. 1.2.3.5-Tetraoxybenzol¹⁾ erwarten. Uns ist nur die Isolierung der Protocatechusäure gelungen. Je 5 g Querceton werden mit 20 g Kaliumhydroxyd, bis die Blaufärbung verschwindet, der Alkalischmelze unterworfen. Die erhaltene Protocatechusäure schmilzt bei 193—194°.

0.1124 g Sbst.: 0.2266 g CO₂, 0.0415 g H₂O.

C₇H₆O₄. Ber. C 54.52, H 3.94.

Gef. » 54.97, » 4.10.

Acetylierende Reduktion des Quercetons (II) zum Oxy-quercetin (III).

5 g Querceton, in 100 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert, werden am Rückflußkühler mit 50 g Zinkstaub 4—6 Stunden gekocht und heiß filtriert. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich das acetylierte Oxyquercetin als weißes, amorphes Pulver aus. Aus diesem wird das

1.3.4.4'.5'-Pentaoxy-flavonol (III)

durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben, mikroskopischen Nadeln, die bei 160° ein Mol. Wasser verlieren und bei 352—355° schmelzen. Es ist wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich dagegen in Chloroform, Aceton und Pyridin. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe, die bei längerem Kochen stark grün wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun-grün gefärbt. Die stark verdünnte alkoholische Lösung färbte gebeizte Baumwolle:

auf Chrom	rotbraun
auf Tonerde	orange
auf Zinn	tief orange
auf Eisen	grün-schwarz.

0.1872 g Sbst.: 0.0109 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₈ + H₂O. Ber. H₂O 5.36. Gef. H₂O 5.98

0.1763 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₈. Ber. C 56.63, H 3.17.

Gef. » 56.68, » 3.23.

1.3.4.4'.5'-Pentamethoxy-flavonol. 2 g Oxyquercetin, in 200 ccm Alkohol gelöst, werden mit 15 g Dimethylsulfat und 8 g Kaliumhydroxyd methyliert. Kleine, farblose Nadeln aus Alkohol,

¹⁾ Öttinger, M. 16, 256 [1895].

die bei 147—149° schmelzen und schon bei 136—138° zu sintern beginnen.

0.2014 g Sbst.: 0.4582 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₈. Ber. C 61.85, H 5.10.

Gef. » 62.05, » 5.03.

Der Pentamethyläther liefert allem Anscheine nach, wenn mit alkoholischem Kali bei 170° 8—10 Stunden erhitzt, Veratrum-säure, die in kleinen Nadeln krystallisiert und bei 173° schmilzt. (Schmelzpunkt der Veratrum-säure ist 181°.)

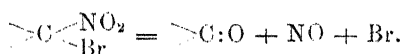
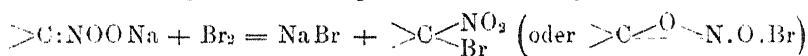
Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

467. Wilhelm Wislicenus und Hermann Göz: Über die Verwandlung der Nitro- in die Keto-Gruppe.

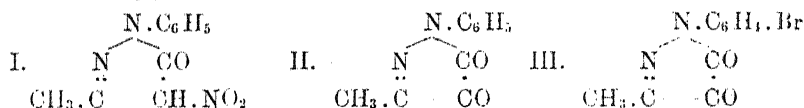
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November 1911.)

In einigen früheren Mitteilungen¹⁾ ist gezeigt worden, wie die an einer Methin-Gruppe haftende Nitro-Gruppe durch Brom entfernt und in die Keto-Gruppe übergeführt werden kann. Die Reaktion verläuft über zwei Stufen. Man bromiert zunächst das Alkalisalz des Isoderivates und erhitzt die daraus entstandene Bromnitro-Verbindung. In meist recht glatter Weise spalten sich Stickoxyd und Brom ab:



Als ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der Reaktion wurde das von Knorr²⁾ beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon (I) gewählt, das in das entsprechende 4-Ketopyrazolon (II) übergehen sollte. Es hat sich aber herausgestellt, daß dabei eine gleichzeitige Bromierung des Benzolkerns sich nicht vermeiden ließ. Es konnte nur das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon (III) auf diesem Wege erhalten werden.



¹⁾ B. 41, 3340, 4131, 4169 [1908]; 48, 2239 [1910]; vergl. auch Willstätter, Hottenroth, B. 37, 1778 [1904].

²⁾ A. 238, 187 [1887].

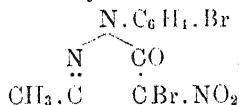
Das Kaliumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons fiel in gelben Nadeln aus, als eine alkoholische Lösung des Nitropyrazolons mit alkoholischem Kaliumäthylat in der berechneten Menge versetzt wurde. Aus der gelben Mutterlauge konnte durch Abdampfen oder durch Fällen mit Äther eine weitere Menge gewonnen werden. Das Salz kann durch Umkrystallisieren aus Aceton oder aus wäßrigem Alkohol gereinigt werden. Es bildet seidenglänzende, hochgelbe Nadeln, die beim Erhitzen zuerst zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmelzen und bei weiterer Temperatursteigerung unter Feuererscheinung verpuffen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 250—255°¹⁾. Wenn man die Substanz aus Wasser oder wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert, so scheint sie ein Molekül Krystallwasser aufzunehmen.

1.9978 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 120° 0.1398 g. — 0.7260 g Sbst.: 0.2280 g K₂SO₄.

C₁₀H₈O₃N₃K + H₂O. Ber. H₂O 6.5, K 14.2.

Gef. » 6.9, » 13.9.

1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-4-nitro-5-pyrazolon,



Bei der Einwirkung von Brom auf das Kaliumsalz treten von vornherein 2 Atome Brom in das Molekül ein²⁾. Von diesen ist das eine fest gebunden und besetzt offenbar die *para*-Stelle des Benzolkerns; das andere wird beim Erhitzen leicht abgespalten. Zur Darstellung des Dibrom-Derivates verfährt man am besten so, daß man zu der sehr verdünnten (1:150). wäßrigen, gekühlten Lösung des Kaliumsalzes die zwei Molekülen entsprechende Menge Brom hinzutropfen läßt. Ein gelbes-rotbraunes Öl setzt sich zu Boden und erstarrt beim Umrühren zu einer gelben Krystallmasse. Durch vorsichtiges Lösen in Petroläther vom Sdp. 35—50° und starkes Abkühlen der filtrierten Flüssigkeit erhält man gut ausgebildete, dunkelgelbe, kleine Prismen,

¹⁾ In einer Dissertation von Schläpfer (Jena 1893, S. 15) finden wir nachträglich die Beschreibung eines Kaliumsalzes desselben Nitropyrazolons, das aber nach seinem dort angegebenen Schmp. 132° mit dem unserigen nicht identisch sein kann.

²⁾ Wie wir ebenfalls nachträglich fanden, hat bereits Schläpfer (a. a. O. S. 22) durch Bromierung des Nitropyrazolons in Chloroformsuspension ein Dibromnitro-Derivat erhalten. Nach der kurzen Beschreibung, die Schläpfer gibt, scheint es aber mit oben genannter Substanz nicht identisch zu sein.

die bei ungefähr 85° zu einem roten Öl zusammenschmelzen, in dem alsbald eine Gasentwicklung beginnt.

0.1595 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 749 mm). — 0.5210 g Sbst.: 0.5170 g AgBr.

C₁₀H₇O₂N₂Br. Ber. C 31.9, H 1.9, N 11.1, Br 42.3.

Gef. » 31.5, » 2.1, » 11.2, » 42.2.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Substanz beliebig lange haltbar zu sein; doch schon beim Schmelzpunkt und bei anhaltendem Erwärmen in Lösungsmitteln, sogar schon unterhalb dieser Temperatur, spaltet sie Stickoxyd und Brom ab und geht über in

1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon (Formel III).

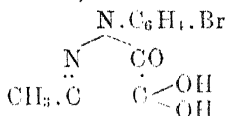
Das oben erwähnte Bromnitro-Derivat wird in der eben hinreichenden Menge Ligroin gelöst und einige Stunden auf 70—90° erwärmt. Bei etwa 70° beginnt die Entwicklung von Stickoxyd und Brom, die anfänglich gelbe Lösung wird tief dunkelrot, und nach kurzer Zeit beginnt das Ketopyrazolon-Derivat, welches in Ligroin schwer löslich ist, sich abzuscheiden. Nach dem Erkalten ist die Krystallisation vollständig, und die Ausbeute kommt der berechneten fast gleich. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther reinigt man die Substanz. Aus siedendem Ligroin erhält man sie in kleinen, flachen, im durchscheinenden Licht gelbroten, im auffallenden Licht blauroten Prismen von starkem Glanz. Sie schmelzen nach vorherigem Sintern bei 171—172°.

0.142 g Sbst.: 0.233 g CO₂, 0.032 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 17.1 ccm N (15°, 746 mm). — 0.739 g Sbst.: 0.522 g AgBr.

C₁₀H₇O₂N₂Br. Ber. C 44.9, H 2.6, N 10.5, Br 29.9.

Gef. » 44.8, » 2.5, » 10.8, » 30.1.

In den organischen Lösungsmitteln ist das Ketopyrazolon-Derivat meist leicht löslich. Die alkoholische Lösung entfärbt sich beim Erwärmen rasch und fast vollständig. Ebenso erhält man bei anhaltendem Kochen mit Wasser eine fast farblose Lösung, aus der beim Abkühlen fast farblose Nadelchen krystallisieren. Man erhält solche auch neben den roten des Bromphenyl-methyl-ketopyrazolons, wenn die Lösungsmittel feucht sind, und endlich läßt sich beobachten, daß ein Präparat des letzteren farblos wird, wenn man es in feuchter Atmosphäre einige Tage aufbewahrt. Da die farblosen Nadelchen beim Erwärmen bei etwa 70° oder beim Aufbewahren im Exsiccator wieder rot werden, so deutet die Entfärbung auf eine Addition von Wasser bezw. Alkohol hin, z. B.



Auch mit Natriumbisulfit-Lösung erhält man ein farbloses Additionsprodukt.

In diesen Eigenschaften stimmt unser Ketopyrazolon mit dem 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon¹⁾ und dem 1,3-Diphenyl-4-keto-5-pyrazolon²⁾ überein. Dagegen zeigt es keine deutliche Farbreaktion beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol.

2-*p*-Bromphenylhydrazon-1,2-diketobuttersäure,
 $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}.$

Beim Auflösen in Natronlauge oder Sodalösung wird das Ketopyrazolon-Derivat aufgespalten. Aus der rotgelben Lösung wird durch starke Mineralsäuren (nicht durch Essigsäure) eine gelbe Säure ausgefällt. Wenn man diese in Alkohol löst und vorsichtig mit Wasser verdünnt, so erhält man mikroskopische, kanariengelbe Prismen, die bei 153—154° unvollkommen schmelzen und sich zu einer dunklen Masse auflösen.

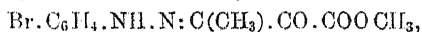
0.161 g Sbst.: 0.247 g CO_2 , 0.048 g H_2O . — 0.150 g Sbst.: 13.0 ccm N (14°, 745 mm). — 0.657 g Sbst.: 0.427 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$. Ber. C 42.1, H 3.1, N 9.8, Br 28.0.

Gef. » 41.8, » 3.3, » 10.1, » 27.8.

Die Säure, die durch Aufspaltung des Pyrazolonringes entstanden ist, ist in Alkohol, Essigester, Aceton leicht, in Äther weniger, in Benzol, Chloroform und Wasser schwer löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit dunkelroter Farbe aufgenommen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich das tiefrote Bromphenyl-methyl-keto-pyrazolon zurück. Versetzt man die eissigsäure Lösung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich ein goldgelbes Osazon vom Schmp. 211° ab.

Das Silbersalz ist eine gelbe, unlösliche und ziemlich lichtempfindliche Substanz, die mit Jodmethyl in Benzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam reagiert und den Methyl ester,



bildet. Aus Methylalkohol krystallisiert er in bräunlichgelben, mikroskopischen Prismen, die unscharf zwischen 165° und 170° schmelzen.

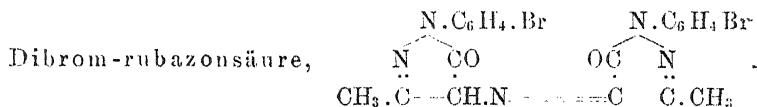
¹⁾ Diese Substanz ist zuerst von Knorr und Pschorr durch Oxydation des entsprechenden 4-Amido-pyrazolons mit Eisenchlorid erhalten worden. Diese Arbeit ist aber nicht in die chemischen Zeitschriften übergegangen, sondern nur in der Dissertation von Pschorr (Jena, 1894) zu finden. Später haben Sachs und Barschall (B. 35, 1437 [1902]) dasselbe Ketopyrazolon auf anderem Wege dargestellt.

²⁾ Sachs, Becherescu, B. 36, 1132 [1903].

0.146 g Sbst.: 0.238 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.149 g Sbst.: 12.4 ccm N (13°, 742 mm). — 0.6555 g Sbst.: 0.413 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₃N₂Br. Ber. C 44.1, H 3.7, N 9.4, Br 26.7.

Gef. » 44.3, » 3.3, » 9.7. » 26.8.



Eine eigentümliche Veränderung erleidet das Bromphenyl-methylketopyrazolon bei mehrtägigem Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad. In einer Menge, die ungefähr der Hälfte der angewendeten Substanz entspricht, krystallisieren schöne, scharlachrote Nadeln aus. Aus der Mutterlauge fällt auf Wasserzusatz eine nicht weiter untersuchte, amorphe, rotbraune Masse aus. Nach der Analyse ist das rote Produkt die Di-*p*-brom-rubazonsäure, deren Bildungsweise schwer erklärbar ist. Auffallende Bildungsweisen der bekannten Rubazonsäure sind übrigens auch sonst gelegentlich beobachtet worden. So geht nach Knorr¹⁾ das Phenylmethyl-4-nitro-pyrazolon bei längerem Erwärmen in diese Säure über.

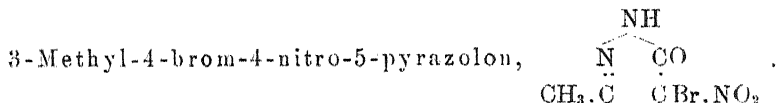
Die Dibromrubazonsäure läßt sich aus Xylol oder Nitrobenzol umkrystallisieren und schmilzt bei 305—308°.

0.170 g Sbst.: 0.290 g CO₂, 0.047 g H₂O. — 0.225 g Sbst.: 27.6 ccm N (25.5°, 736.6 mm). — 0.147 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 740 mm). — 0.4292 g Sbst.: 0.3094 g AgBr. — 0.706 g Sbst.: 0.514 g AgBr.

C₂₀H₁₅O₂N₅Br₂. Ber. C 46.4, H 2.9, N 13.5, Br 30.7.

Gef. » 46.5, » 3.1, » 13.6, 13.4, » 30.7, 31.0.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich. Alkoholische Kalilauge und konzentriertes Ammoniak lösen mit tief violetter Farbe.



3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon ist von Betti²⁾, sowie von Bülow und Haas³⁾ dargestellt worden. Es bildet ein in goldgelben Prismen oder Blättchen krystallisierendes Kaliumsalz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Wenn man dieses in sehr verdünnter wäßriger Lösung bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur mit der berechneten Menge Brom behandelt, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus.

¹⁾ A. 238, 187 [1887].

²⁾ G. 34, II, 185 [1904].

³⁾ B. 43, 2655 [1910].

Da er sich unter der Mutterlauge und auch beim Aufbewahren an der Luft bald verändert, muß man ihn sofort absaugen und in den Exsiccator bringen. In den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist die Substanz sehr leicht löslich. Man reinigt sie durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther. Die so erhaltenen, gelblich-weißen, kleinen Prismen schmelzen bei 84–85° unter Zersetzung.

0.154 g Sbst.: 0.124 g CO₂, 0.028 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 24.0 ccm N (18.5°, 736 mm). — 0.5460 g Sbst.: 0.4554 g AgBr.

C₄H₄O₅N₃Br. Ber. C 21.6, H 1.8, N 18.9, Br 36.0.

Gef. » 21.9, » 2.0, » 18.9, » 35.5.

Die Abspaltung von Stickoxyd und Brom erfolgt am besten, wenn man das Bromnitro-Derivat in Xylol erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot, und es scheidet sich nach einiger Zeit eine rote, amorphe Substanz ab. Ob diese das gesuchte Ketopyrazolon ist, ließ sich nicht feststellen, da weder die Reinigung noch die Überführung in ein krystallisierendes Derivat gelang.

468. H. Kappeler: Über die Jodoxyde J₆O₁₃ und J₁₀O₁₉ und über Jodinitrat.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

In den Handbüchern der anorganischen Chemie¹⁾ werden heute noch zwei Jodoxyde pietätvoll aufgeführt, die von Millon²⁾ und von Kämmerer³⁾ beschrieben worden sind, und denen die unwahrscheinlichen Formeln J₁₀O₁₉ (acide sousehypiodique von Millon) und J₆O₁₃ (Jodtetroxyd-Jodpentoxyd von Kämmerer) zukommen sollen.

Das durch die Einwirkung von Ozon auf Jod erhaltene Jodoxyd J₄O₉⁴⁾ faßten Fr. Fichter und F. Rohner auf als Salz des dreiwertigen Jods, und zwar als dessen Jodat; seine Formel wäre somit aufzulösen zu J(JO₃)₃, Jodi-jodat, und es stellt sich dem Jodi-acetat von P. Schützenberger⁵⁾ an die Seite, dem es in seiner Zerfließ-

¹⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. I, 2, 344, 346 [1909]; M. K. Hoffmann, Lexikon der anorganischen Verbindungen, Bd. I, 72 [1910].

²⁾ A. ch. [3] 12, 336, 345, 353 [1844]; J. pr. [1] 34, 316, 321, 337 [1845].

³⁾ J. pr. [1] 83, 65, 72 [1861].

⁴⁾ Fichter und Rohner, B. 42, 4093 [1909]; vergl. dazu auch M. Beger, Ch. Z. 33, 1232 [1909].

⁵⁾ C. r. 52, 135 [1861]; 54, 1026 [1862].

lichkeit und in der großen Empfindlichkeit gegen Wasser durchaus gleicht. Außer diesen beiden fast oder ganz farblosen, unbeständigen, zerfließlichen, neutralen Salzen des dreiwertigen Jods existieren aber noch eine Reihe gelber, basischer Salze von größerer Beständigkeit; hierher gehört das gelbe basische Jodi-sulfat, das schon Millon in unreinem Zustand erhalten hatte und das nach P. Chrétien¹⁾ die Zusammensetzung $J_2O_3 \cdot SO_3, \frac{1}{2}H_2O$ besitzt, sowie das ebenfalls von Millon²⁾ beschriebene Oxyd J_2O_4 (anhydride hypiodique). Wenn man diese beiden Verbindungen als basische Salze des dreiwertigen Jods auffaßt, so sind sie folgendermaßen zu formulieren:

basisches Jodi-sulfat, $(JO)_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$, und

basisches Jodi-jodat, $(JO)JO_3$.

Die von Millon bew. Kämmerer ermittelten Formeln $J_{10}O_{19}$ und J_6O_{13} sind auf Grund von Sauerstoffbestimmungen aufgestellt. Alle Salze des dreiwertigen Jods sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Wasser (das basische Jodat erst beim Kochen) zerfallen unter Bildung von Jod und Jodsäure. Die Bestimmung des Verhältnisses von »Direktjod« zu »Jodatjod« ist aber sehr viel geeigneter, um den Oxydationsgrad einer Jod-Sauerstoffverbindung festzustellen, als die direkte Sauerstoffbestimmung, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Tabelle.

	J	O	Direktjod	Direktjod: Jodatjod
J_2O_3	84.10	15.90	33.64	1:1.5
$J_{10}O_{19}$	80.68	19.32	19.36	1:3.167
J_2O_4	79.86	20.14	15.97	1:4
J_6O_{13}	78.55	21.45	10.47	1:6.5

Ich habe nun die fraglichen Oxyde $J_{10}O_{19}$ und J_6O_{13} nach den Angaben ihrer Entdecker von neuem dargestellt und nach der ange-deuteten Methode analysiert, und bin zum Schlusse gelangt, daß beide Körper mit dem basischen Jodi-jodat J_2O_4 identisch sind, und daß somit die Oxyde $J_{10}O_{19}$ und J_6O_{13} aus der Literatur zu streichen sind.

$J_{10}O_{19}$ nach Millon.

Millon erhielt diesen Körper nach einer ganz ähnlichen Methode, wie sie auch für die Darstellung von J_2O_4 angewandt wird. Er zer-

¹⁾ C. r. 123, 814 [1896].

²⁾ A. ch. [3] 12, 336 [1844].

setzte Jodsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur reichlichen Entwicklung von Sauerstoff und Joddämpfen, gewann durch Abkühlung dunkelgelbe Krusten eines Sulfats, ließ dieses auf porösem Ton an feuchter Luft sich zersetzen, wusch den Rückstand mit Wasser und Alkohol und erhielt so ein ockergelbes Pulver von der vermeintlichen Zusammensetzung $J_{10}O_{19}$.

Versuch 1: 15 g Jodsäure werden in einem großen Platintiegel in 150 g konzentrierter Schwefelsäure 10–15 Minuten lang bis zur reichlichen Sauerstoffentwicklung gekocht; man erhält daraus 13 g gelbes Sulfat und nach dem Zersetzen in feuchter Luft und gründlichen Waschen mit Wasser und Alkohol 1.5 g eines gelben Pulvers.

Analyse¹⁾: Direktjod 0.1172 g, Jodatjod 0.4643 g.

J_2O_4 . Verhältnis Direktjod:Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:3.98.

Versuch 2: Das fragliche Oxyd $J_{10}O_{19}$ enthält weniger Sauerstoff als J_2O_4 , es ist also am wahrscheinlichsten dazu zu bekommen, wenn die Zersetzung der Jodsäure möglichst weit getrieben wird. Darum wurden 15 g Jodsäure bis zur Joddampf-Entwicklung 20–30 Minuten lang mit Schwefelsäure gekocht und das auskrystallisierte gelbe Sulfat (11 g) in der oben beschriebenen Art zersetzt: es lieferte 1.2 g eines gelben Pulvers²⁾.

0.8294 g Sbst.: 0.1278 g Direktjodid, 0.5243 g Jodatjod.

J_2O_4 . Verhältnis Direktjod:Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:4.10.

$J_{10}O_{19}$. Verhältnis Direktjod:Jodatjod. Ber. 1:3.167.

Millon glaubte irrtümlicherweise, es gäbe verschiedene gelbe Sulfate, denen die verschiedenen Oxyde J_2O_4 und $J_{10}O_{19}$ zugrunde liegen sollten. Aber er hatte offenbar J_2O_5 -haltige Gemische in Händen, und es existiert nur ein gelbes basisches Jodi-sulfat von der Zusammensetzung $(JO)_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ³⁾, also dem Oxyd J_2O_5 entsprechend. So ist es durchaus natürlich, daß durch dessen Zersetzung auch nur eine Verbindung J_2O_4 erhalten werden kann.

J_6O_{13} nach Kämmerer.

Kämmerer hat durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd bei 100° auf Jodpentoxyd und nachheriges langsames Zersetzen der entstehenden hellgelben Verbindung in feuchter Luft ein braungelbes Oxyd von der Zusammensetzung J_6O_{13} erhalten.

Um die Ausbeute zu verbessern, habe ich die Vorschrift wie folgt abgeändert:

¹⁾ Bezügl. der Analysenmethode vergl. Fr. Fichter und Rohner, B. 42, 4095 [1909].

²⁾ Ähnliche Versuche mit genau demselben Ergebnis sind von Fr. Rohner, Diss., Basel 1910, 33–37 durchgeführt worden.

³⁾ Vergl. P. Chrétien.

In 30 g trockne Jodsäure wird unter beständigem Rühren bei 140° (Innentemperatur) 1—2 Stunden lang ein trockner Schwefeldioxyd-Strom eingeleitet. Hat die zu Beginn der Reaktion einsetzende Joddampf-Entwicklung etwas nachgelassen, so färbt sich die Masse allmählich vollständig gelb, vermutlich unter Bildung eines Jodi-sulfits oder -sulfats. Jetzt wird die Substanz der Einwirkung feuchter Luft überlassen und dann mit Wasser und Alkohol genügend gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1 g eines gelben Pulvers.

0.6784 g Sbst.: 0.1042 g Direktjod, 0.4410 g Jodatjod.

J_2O_4 . Verhältnis Direktjod: Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:4.23.

J_6O_{13} . » » : » » 1:6.5.

Demnach ist also auch dieses vermeintliche sauerstoffreichere Jodoxyd nichts anderes als basisches Jodi-jodat J_2O_4 . Die Angaben von Kämmerer sind übrigens auch schon von Ditté¹⁾ in Zweifel gezogen worden, aber ohne daß es letzterem gelungen wäre, die Reaktion aufzuklären.

Die Oxydation von Jod mit Salpetersäure.

Millon²⁾ hat durch Oxydation von fein gepulvertem Jod mit Salpetersäure von bestimmter Konzentration ein voluminöses gelbes Pulver erhalten, das bei der Zersetzung in feuchter Luft auf porösem Ton ganz genau wie die gelben Sulfate schließlich in geringer Ausbeute J_2O_4 lieferte. Berzelius³⁾ faßte das erst entstehende voluminöse gelbe Produkt als »salpetersaures Jodoxyd« auf, während Kämmerer⁴⁾ in ihm eine »Nitro-jodsäure« vermutete⁵⁾.

In der Tat konnte ich beweisen, daß das primäre Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Jod ein Jodi-nitrat ist.

Man erhält das gelbe Jodinitrat nur bei Anwendung von sehr konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.52$); gewöhnliche konzentrierte Säure (1.4) greift in der Kälte Jod nicht an, und Salpetersäure von der Dichte 1.48 oxydiert es zu Jodsäure.

Möglichst feingepulvertes Jod wird in einem Kolben mit der 10—20-fachen Menge käuflicher Salpetersäure von der Dichte 1.52 übergossen und geschüttelt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und es setzt sich ein voluminöses gelbes Pulver ab. Dies wird im Gooch-Tiegel abgesaugt, rasch auf einem Tonteller ausgebreitet

¹⁾ C. r. 70, 621 [1870].

²⁾ A. ch. [3] 12, 336 [1844].

³⁾ Berzelius Jahresbericht 25, 74 [1844].

⁴⁾ J. pr. [1] 83, 65 [1861].

⁵⁾ Diese letztere, durch keinerlei Analysen belegte Anschauung ist in die Literatur übergegangen, vergl. Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. I, 2, 385 [1909].

und nach ca. 10 Minuten, da bei längerem Verweilen unter der Einwirkung des Lichtes und der Feuchtigkeit Zersetzung eintritt, sofort zur Analyse geschritten: ein Abwägen des Körpers ist unmöglich, aber auch unnötig, da es sich nur um die Bestimmung der Oxydationsstufe des Jods durch Ermittlung des Verhältnisses Direktjod: Jodatjod handelt. Die Zersetzung mit Wasser tritt momentan ein.

I. Direktjod 0.1459 g, Jodatjod 0.2073 g. — II. Direktjod 0.1146 g, Jodatjod 0.1687 g.

J_2O_4 . Verhältnis Direktjod: Jodatjod. Ber. 1:1.5. Gef. I. 1:1.42, II. 1:1.47.

Es handelt sich also um ein Jodinitrat; ob das neutrale Salz $J(NO_3)_3$ oder ein basisches etwa $JO(NO_3)$ vorliegt, kann die Analyse ohne Bestimmung der Salpetersäure nicht entscheiden, und letztere durchzuführen ist nicht möglich, da man wegen der Empfindlichkeit des Körpers die anhaftende Salpetersäure nicht ganz entfernen darf. Die gelbe Farbe des Salzes und die große Ähnlichkeit mit dem Sulfat $(JO)_2SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ legen die Wahrscheinlichkeit nahe, daß das basische

Jodinitrat $JO(NO_3)$ vorliegt¹⁾. Allerdings wäre dieses basische Salz dann sehr viel empfindlicher gegen die Einwirkung von Wasser als das basische Sulfat oder gar das basische Jodat; denn schon Salpetersäure von der Dichte 1.4 bewirkt die Zersetzung unter Freiwerden von Jod und Jodsäure, die mit kaltem Wasser noch rascher eintritt. Die Frage kann erst durch neue Versuche völlig geklärt werden.

Millon hat aus dem gelben Jodinitrat durch Zersetzung an feuchter Luft auf einer porösen Tonunterlage basisches Jodijodat erhalten. Ich habe den Versuch mit dem nach obiger Vorschrift dargestellten Jodinitrat wiederholt. Die Ausbeute an J_2O_4 ist aber auch bei diesem Verfahren sehr bescheiden; sie betrug 1—2 g aus 20 g Jod. Das erhaltene basische Jodijodat besaß die richtige Zusammensetzung.

Direktjod: 0.1015 g, Jodatjod: 0.5086 g.

J_2O_4 . Verhältnis Direktjod: Jodatjod. Ber. 1:4. Gef. 1:4.07.

Das basische Jodi-jodat, J_2O_4 , auf welchem Wege es auch dargestellt wird, hat stets dieselben Eigenschaften. In frischem Zustand sind die Präparate schön gelb; aber schon nach ein bis zwei Tagen färben sie sich selbst unter Luftabschluß dunkler bräunlich-gelb, wobei im Exsiccator deutlich Joddämpfe wahrgenommen werden. Selbstverständlich findet man dann zuviel Jodatjod; so erklärt sich

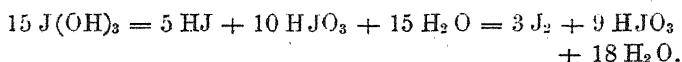
¹⁾ Nach Willgerodt und Howels, B. 33, 843 [1900] entstehen aus 4-Jodoso-1.3-xylol und Schwefelsäure resp. Salpetersäure auch die basischen Salze, also basisches Jodosoxyloisulfat $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot J(OH)(\frac{1}{2}SO_4)$ und basisches Nitrat, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot J(OH)(NO_3)$.

vielleicht Kämmerers Formel J_6O_{13} . Die Lichtbeständigkeit, die Millon dem Körper zuschreibt, ist in Wirklichkeit nicht sehr groß. Kaltes Wasser greift wenig an, aber im warmen Wasser beginnt die Zersetzung sofort.

Theoretisches.

Wenn bei der Oxydation von Jod oder bei der Reduktion von Jodsäure das Wasser möglichst ausgeschlossen wird, so hält die Reaktion an, sobald die Stufe J_2O_3 erreicht ist, und es entstehen Salze des dreiwertigen Jods, wie $J(JO_3)_3$ bei der Oxydation von Jod mit Ozon, Jodinitrat bei der Oxydation von Jod mit Salpetersäure, $(JO)_2SO_4$, $\frac{1}{2} H_2O$ bei der Reduktion von Jodsäure durch Erhitzen in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure und ein ähnliches Sulfat oder Sulfit bei der Reduktion von Jodsäure mit Schwefeldioxyd.

Läßt man Jodisalze, die eine flüchtige oder eine zerfließliche Säure enthalten, auf dem Tonteller in feuchter Luft liegen, so tritt eine langsame Zersetzung ein. Die Salze hydrolysieren sich und verlieren einen Teil der Säure; das zurückbleibende Oxyd J_2O_3 resp. das Hydroxyd $J(OH)_3$ aber zerfällt in Jodwasserstoff und Jodsäure bzw. in Jod und Jodsäure:



Diese Zersetzung vollzieht sich an dem Sulfat, dem Nitrat und an dem Produkt der Reduktion von Jodsäure mit Schwefeldioxyd so langsam, daß die entstehende Jodsäure Gelegenheit findet, mit einem Teil des noch unzersetzten Salzes unter Bildung des unlöslichen basischen Jodijodats zu reagieren, etwa nach



während das freiwerdende Jod sich verflüchtigt.

Beim Schützenbergerschen Jodiacetat und bei dem mit Ozon erhaltenen neutralen Jodijodat J_4O_9 tritt die Zersetzung mit Wasser viel zu rasch ein, so daß das gelbe, basische Jodijodat sich nicht bildet. Aber auch bei dem langsamer reagierenden, basischen Jodisulfat und beim Jodinitrat ist die Zersetzungsreaktion weit davon entfernt, quantitativ zu verlaufen, wodurch die bescheidenen Ausbeuten an basischem Jodijodat sich erklären.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Fr. Fichter, sei für die Anregung zu der Arbeit und für die Unterstützung derselben mein bester Dank ausgesprochen.

Basel, Anorgan. Abteilung der Chem. Anstalt.

469. A. Göschke und J. Tambor: **Synthese des Buteins.**

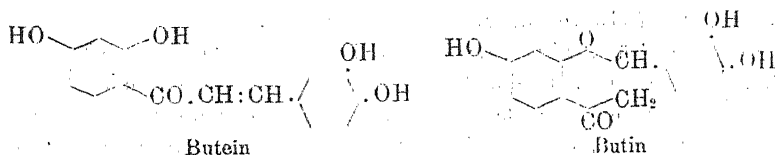
(Eingegangen am 25. November 1911.)

A. G. Perkin und Hummel¹⁾ isolierten aus den Blüten der in Indien und Birma verbreiteten *Butea frondosa* einen farblosen Körper. $C_{15}H_{12}O_5$, den sie »Butin« nannten; dieses lieferte beim Kochen mit Kalilauge ein orangefarbenes Produkt von derselben Bruttoformel, das »Butein«, welches als der Farbstoff der Blüten anzusehen ist und daraus neben dem Butin in geringer Menge gewonnen werden kann.

Das Verdienst, die Konstitution dieser beiden isomeren Verbindungen aufgeklärt zu haben, gebührt A. G. Perkin. Beim Kochen mit 50-proz. Kalilauge zerfiel das Butein in Resacetophenon und Protocatechusäure, und Perkin betrachtete auf Grund dieser Spaltungsprodukte das Butein als 2.4.4'.5'-Tetraoxy-chalkon, d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Resacetophenons mit dem Protocatechualdehyd. Diese Anschauung erwies sich als richtig, denn Perkin und Hummel erhielten durch Kondensation von Paeonol (*p*-Methoxy-*o*-oxy-acetophenon) mit Veratrumaldehyd den Butein-trimethyläther, der mit dem »Trimethylbutein« identisch war, das aus dem Butin bei dessen Methylierung mit Methyljodid und Kalihydrat entsteht.

Kostanecki, Lampe und Tambor²⁾ haben gezeigt, daß sich *o*-Oxychalkone beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung mit Mineralsäuren in »Flavanone« umwandeln lassen. Als A. G. Perkin das Butein dieser Reaktion unterwarf, erhielt er das Butin zurück.

Danach kommen diesen beiden Körpern die von ihm aufgestellten Strukturformeln zu:



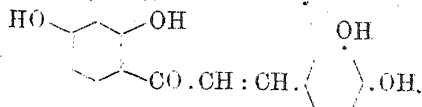
Das so einfach gebaute Butein hat sich bisher der Synthese entzogen. Wohl ließen sich, wie Kostanecki und Tambor gezeigt haben, alle sechs isomeren Monoxy-chalkone³⁾ gewinnen, aber der

¹⁾ A. G. Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1459 [1904]; H. Rupe, Chemie der natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 77.

²⁾ Kostanecki, Lampe und Tambor, B. **37**, 784 [1904].

³⁾ Kostanecki und Tambor, B. **32**, 1921 [1899].

Wir haben nun zur Gewinnung dieser Körperklasse systematisch Versuche angestellt, die uns endlich zum Ziele geführt haben. Die Synthese von Polyoxy-chalkonen ist heute ohne große Schwierigkeiten durchführbar. Es wurden bereits eine ganze Reihe von Di- und Trioxy-chalkonen dargestellt, die in einer späteren Abhandlung beschrieben werden sollen.



Zur vollständigen Reinigung wird das hinterbleibende Chalkonderivat acetyliert. Das aus dem reinen Acetyl-Produkt durch Verseifung mit Kalilauge erhaltene Butein kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, orangeroten Nadeln, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

Das aus verdünntem Alkohol kristallisierte Butein enthält 1 Mol. Krystallwasser und zeigt alle in der Literatur¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Rupe, Chemie d. natürl. Farbstoffe, II. Teil, S. 78.

0.1777 g lufttrockne Stbst.: 0.4058 g CO₂, 0.079 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅ + H₂O. Ber. C 62.07, H 4.83.

Gef. » 62.28, » 4.97.

0.4726 g Stbst. verloren, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0.0306 g H₂O.

Ber. H₂O 6.21. Gef. H₂O 6.46.

Sobald wir im Besitz einer größeren Menge von Butein sind, werden wir dessen Rückverwandlung in Butin anstreben.

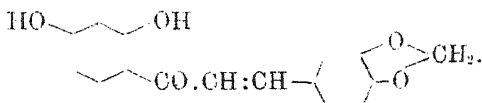
Das Tetra-acetyl-butein krystallisiert aus Methylalkohol in sehr schwach gelben Nadelchen, die bei 129° schmelzen. Wir haben aus dem natürlichen Butein, das wir der Güte des Hrn. A. G. Perkin verdanken, die Acetylverbindung dargestellt und zwischen beiden Körpern vollständige Übereinstimmung gefunden.

0.1782 g Stbst.: 0.4102 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₁₁. Ber. C 62.72, H 4.54.

Gef. » 62.78, » 4.68.

4'.5'-Methylenäther des Buteins,



Versetzt man die siedende Lösung von 2 g (1 Mol.) Resacetophenon und 2 g (1 Mol.) Piperonal in wenig Alkohol allmählich mit 16 g 50-prozentiger Kalilauge, so erstarrt der Kolbeninhalt. Man erwärmt das Ganze noch 5 Minuten über einer kleinen Flamme, löst nach dem Erkalten das Kaliumsalz des Chalkonderivates in Wasser auf und säuert die Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Der sich abscheidende gelbe Körper wird nach sorgfältigem Auswaschen mit 25-prozentiger Essigsäure digeriert, um unangegriffenes Resacetophenon zu entfernen.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine, gelbe Nadeln, die bei 185° schmelzen. Ihre Lösung in Natronlauge ist dunkelgelb, in konzentrierter Schwefelsäure dunkel orangerot; ebenso färben sich die Krystalle beim Betupfen mit dieser Säure.

0.1657 g Stbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₅. Ber. C 67.60, H 4.22.

Gef. » 67.71, » 4.48.

Dieses Chalkon-Derivat läßt sich in der Wärme mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 50-prozentiger Kalilauge vollständig methylieren. Versetzt man das alkalisch reagierende Gemisch mit viel Wasser, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus Alkohol in hellgelben,

feinen Nadelchen krystallisiert, die bei 168° schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkel oranger Farbe lösen. Der Körper ist das 2,4-Dimethoxy-4'.5'-methylenedioxy-chalkon.

0.1666 g Sbst.: 0.4426 g CO_2 , 0.076 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.

Gef. » 69.19, » 5.10.

Bern, Universitätslaboratorium.

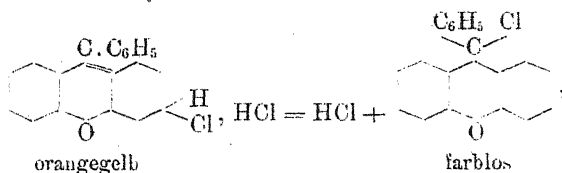
470. F. Kehrman und Joseph Knop: Über Carboxonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Gomberg und Cone¹⁾ haben vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, daß das orangefarbene salzartige Chlorid des Phenyl-xanthydrols und eine Anzahl seiner im Kern methylierten und halogenierten Derivate im krystallisierten Zustand ein Molekül Halogenwasserstoff binden.

Erhitzt man diese farbigen Salze einige Zeit hindurch mit trockenem Benzol zum Sieden, so gehen sie farblos in Lösung, indem ein Molekül Halogenwasserstoff entweicht. Aus den farblosen Lösungen krystallisieren dann bei geeigneter Konzentration farblose, nicht salzartige Chloride vom Charakter des Triphenyl-chlor-methans.

Die genannten Forscher bringen diese Umwandlung, im Falle des Phenyl-xanthydrols beispielsweise, durch die folgende Gleichung zum Ausdruck:



indem sie dieselbe Theorie anwenden, welche Kehrman und Wentzel²⁾ früher zur Erklärung der zwei Formen des Triphenyl-methylchlorids herangezogen hatten. Sie fassen die farbigen Carbinol-Salze als chinoide Carbonium-Salze und nicht als o-chinoide Oxonium-Salze auf und neigen zu der Ansicht, daß die farbigen Formen dieser Chloride nur in Verbindung mit Mineralsäuren oder

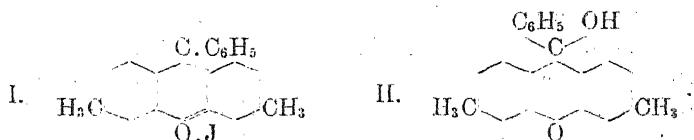
¹⁾ A. 370, 142 [1909]. ²⁾ B. 34, 3815 [1901].

als Doppelsalze existenzfähig seien, ähnlich wie dies ja auch von den Haloidsalzen des Triphenyl-carbinols bekannt ist.

Demgegenüber hat der eine von uns¹⁾ dann die Vermutung ausgesprochen, daß das 3,6-Dimethyl-phenyl-xanthhydrol vielleicht auch ohne molekular gebundene Salzsäure als farbiges Haloidsalz existieren könne. Diese Vermutung stützt sich auf die Tatsache, daß sowohl das 3,6-Diacetamino-phenyl-xanthhydrol, wie das 3,6-Dimethoxy-phenyl-xanthhydrol²⁾ normale farbige Chloride von ausgesprochenem Salzcharakter liefern, woraus man schließen konnte, daß die Einführung von mehr oder weniger positiven Substituenten in das Molekül des Phenyl-xanthhydrols in *para*-Stellung zum Fundamental-Kohlenstoff die Beständigkeit und damit die Bildung einfacher, farbiger Haloidsalze begünstige. Vielleicht konnten daher schon zwei Methyl-Gruppen in *para*-Stellung dazu ausreichend sein.

Die Versuche, die wir von dieser Überlegung ausgehend angestellt haben, bestätigten völlig ihre Richtigkeit. Nachdem uns die Synthese des bis dahin unbekannten 3,6-Dimethyl-phenyl-xanthhydrols (II) gelungen war, konnten wir feststellen, daß dieses mit Mineralsäuren leicht gelbe Salze gibt, die vielmal beständiger sind als die gewöhnlichen Phenyl-xanthhydrol-Salze.

Es gelingt ohne Schwierigkeit, ein farbiges Jodid von normaler Zusammensetzung aus wäßriger Lösung darzustellen (I).

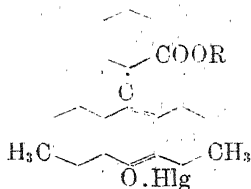


Das analoge Bromid konnte bisher nur in molekularer Verbindung oder Mischung mit dem zweisäurigen Bromid aus wäßriger Lösung erhalten werden, während die Darstellung der zwei- und dreisäurigen Salze aus stark sauren, wäßrigen Lösungen in kristallisiertem Zustande im Gegensatz zu den Salzen des Phenyl-xanthhydrols keinen Schwierigkeiten begegnet. Nachdem wir einige Erfahrungen gesammelt hatten, konnten wir auch aus Phenyl-xanthhydrol selbst das normale farbige Jodid erhalten.

Eine ganz außerordentliche Erhöhung der Beständigkeit der farbigen, salzartigen Form wird jedoch hier wie in früher studierten Fällen durch Einführung der esterifizierten Carboxyl-Gruppe in das an den Fundamental-Kohlenstoff gebundene Phenyl in *ortho*-Stellung zu dieser Bindung erreicht.

¹⁾ A. 372, 320 [1910]. ²⁾ B. 42, 873 [1909].

Die einfachen, farbigen Haloidsalze der Form

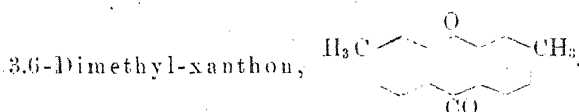


sind, ganz wasserbeständig und nur wenig hydrolysierbar. Die wäßrigen Lösungen schmecken deutlich bitter und besitzen den Charakter von Oniumsalz-Lösungen starker Basen.

Die schon durch wenig Wasser völlig hydrolysierten Salze des Phenyl-xanthoniums werden also durch zweckentsprechende Substitution mittels an sich nicht basischer und indifferenter, wenn auch elektropositiv wirkender Gruppen, wie Methyl und Carboxalkyl in wasserbeständige Salze vom Charakter der Acridinium-Salze verwandelt.

Es bleibt danach nicht mehr zweifelhaft, daß sämtliche Xanthonium-Salze analog konstituiert sind. Sie müssen sämtlich entweder Carbonium- oder Oxonium-Salze sein. Da nur die Formulierung als Oxonium-Salze die völlige Analogie mit den Azoxonium-, Azthionium-, Acridinium- und Azonium-Salzen hervortreten läßt, so erscheint die noch von einigen Forschern festgehaltene Carbonium-Formulierung für diese Salze definitiv beseitigt.

Experimenteller Teil.



Dieses ist bereits von Oscar Weber¹⁾ in vielleicht noch nicht ganz reinem Zustande nach der Methode von Perkin und Goldschmidt aus *m*-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid erhalten worden. Wir haben dessen Darstellung etwas ausgearbeitet und verfahren wie folgt:

200 g *m*-Kresotinsäure vom Schmp. 177° und 200 g Acetanhydrid wurden während 24 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt und dann nach dem Abdestillieren des Eisessigs ganz langsam weiter erwärmt. Zuerst destilliert Acetanhydrid, dann beginnt Kohlensäure-Entwicklung und Kresol geht über. Nach einigen Stunden läßt die Kohlensäure-Entwicklung und gleichzeitig die Bildung von Kresol nach. Jetzt wurde nach dem Wechseln der Vorlage

¹⁾ B. 25, 1745 [1892].

möglichst rasch weiter destilliert, wobei mit Kresol gemengtes Dimethyl-xanthon in reichlicher Menge übergeht. Es wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, mit Wasser gewaschen und das jetzt krystallinische Produkt aus siedendem Alkohol zweimal umkrystallisiert.

So wurden aus 200 g Kresotinsäure 14–15 g ganz reines, in gelblichweißen Nadeln krystallisiertes 3,6-Dimethyl-xanthon vom Schmp. 172° (korr.) erhalten (Weber fand 166°). Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt grünliche Fluoreszenz, welche bedeutend schwächer ist, als diejenige des Xanthons. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.35, H 5.35.
Gef. » 80.37, » 5.46.

9-Phenyl-3,6-dimethyl-xanthydroI (Formel II der Einleitung).

Es wurde nach der Methode, welche Bünzli und Decker¹⁾ zur Darstellung des Phenyl-xanthydroIs benutzten, nämlich durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Dimethyl-xanthon wie folgt erhalten.

Zu einer aus 1 g Magnesiumspänen, 8 g Brombenzol, 30 ccm absolutem Äther und einer Spur Jod dargestellten Lösung von Phenyl-magnesiumbromid wurden 5 g Dimethyl-xanthon, gelöst in 250 ccm trockenem Benzol, auf einmal hinzugegeben. Nach 4-stündigem Erhitzen wurde der Äther und etwa die Hälfte des Benzols abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit Salzsäure von etwa 20% ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden mit Ammoniak gefällt, der abgesaugte Niederschlag in konzentrierter kalter Salzsäure gelöst, mit dem 4–5-fachen Volumen Wasser verdünnt, wobei die schwächer basischen Nebenprodukte ausfallen, filtriert, nochmals mit Ammoniak gefällt und dieses Reinigungsverfahren nötigenfalls nochmals wiederholt, bis die Base aus der klaren, goldgelben, sauren Lösung durch Ammoniak ganz weiß und krystallinisch ausfällt. Sie schmilzt dann bei 152° (korr.) und löst sich in wäßrigen Mineralsäuren auch bei Gegenwart von ziemlich viel Wasser leicht zu rein gelben, grünlich fluoreszierenden Lösungen der Salze, die deutlich bitter schmecken. Die konzentriert salzsauren und bromwasserstoffsäuren Lösungen zersetzen sich langsam und scheiden ein harziges Produkt aus, das nicht näher untersucht wurde. Zur Analyse wurde die Base bei 110° getrocknet.

$C_{21}H_{18}O_2$. Ber. C 83.44, H 5.96.
Gef. » 82.98, » 6.01.

¹⁾ B. 37, 2931 [1904].

Daß die Oxonium-Salze dieser Base unvergleichlich viel wasserbeständiger sind, als diejenigen des Phenyl-xanthydrols von Bünzli und Decker, zeigt der folgende Versuch.

Eine Lösung von 0.05 g Phenyl-xanthydrol in 1 cem konzentrierter Schwefelsäure wird durch 5 cem Wasser getrübt und durch 40–50 cem entfärbt, während eine ebenso hergestellte Lösung von Dimethylphenyl-xanthydrol mit 5 l Wasser verdünnt werden kann, ohne daß eine merkliche Abschwächung der Farbintensität erfolgt. Die Lösung bleibt viele Stunden lang gelb und grün fluoreszierend, ohne daß ein Niederschlag entsteht.

Wir versuchten nun zunächst, das einsäurige Chlorid, dessen Gegenwart in den verdünnten sauren Lösungen vermutet wurde, krystallisiert zu erhalten; leider ohne Erfolg. Wenn man das Hydrol in konzentrierter Salzsäure bis zur Sättigung auflöst, so erhält man eine dickflüssige, orangegelbe Lösung, welche im Vakuum-Exsiccator zu langen goldgelben Prismen erstarrt; sie enthalten nach dem Trocknen auf dem Tonteller 2–3 Atome Chlor. Wir verfahren dann so, daß wir eine gesättigte Lösung in etwa 20-prozentiger Salzsäure so lange unter Schütteln mit festem Natriumbicarbonat versetzten, bis etwas Carbinol dauernd ausgeschieden wurde, dieses mit einigen Tropfen Salzsäure wieder auflösten und dann im Exsiccator krystallisieren ließen. Das auskrystallisierte Chlorid wurde analysiert und enthielt nach Abzug des darin enthaltenen Chlornatriums immer noch mehr als zwei Atome Chlor. Die Ursache des Mißerfolges ist offenbar die große Wasserlöslichkeit des Salzes, die ein Krystallisieren aus verdünnten Lösungen nicht gestattet.

Etwas besseren Erfolg hatten wir beim Bromid, welches etwas weniger, aber doch immer noch sehr löslich ist. Unter Anwendung des zuletzt für die Darstellung des Chlorids beschriebenen Verfahrens erhielten wir aus dem Hydrol und konzentrierter Bromwasserstoffsäure ein in dicken, orangeroten Prismen krystallisiertes Bromid, welches 26.80% Brom enthielt, während sich für das normale einsäurige Salz 21.91%, für das zweisäurige 35.87% Brom berechnen.

Es gelang schließlich, ein gut krystallisiertes Bromid aus verdünnt-bromwasserstoffsaurer Lösung mittels gesättigter, wäßriger Bromnatrium-Lösung auszusalzen. Die gesättigte Lösung des Hydrols in konzentrierter Bromwasserstoffsäure wurde bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, filtriert und festes Bromnatrium bis fast zur Sättigung darin aufgelöst; dann mit einem großen Überschuß gesättigter Bromnatrium-Lösung vermischt. Es begann bald eine Krystallisation schimmernder, goldgelber Nadeln, die sich langsam in ziemlich dicke Prismen verwandelten. Sie wurden abgesaugt, mit halbgesättigter eiskalter Bromnatrium-Lösung auf dem Saugfilter schnell gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Brom-Bestimmungen in zwei Präparaten ergaben auf je 100 Tle. Hydrol einmal 35.65, das zweite Mal 35.75 Tle. Brom, während sich für das normale Bromid auf 100 Tle. Hydrol 26.5 Tle., für das zweisäurige dagegen 52.94 berechnen. Danach liegt anscheinend eine Mischung von etwa 2 Tln. normalem mit 1 Tl. zweisäurigem Bromid vor.

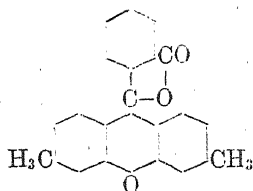
Ganz zufriedenstellende Resultate gab Darstellung und Analyse des normalen farbigen Jodids. Es krystallisiert auf Zusatz von wäßriger Jodkalium-Lösung zur ziemlich verdünnten, nicht zu stark sauren Chlorid-Lösung in schwärzlichgrünen, glänzenden, blättrigen Krystallen, die sich absaugen und ohne Zersetzung mit sehr verdünnter wäßriger Jodwasserstoffsäure waschen lassen, wobei ein kleiner Teil mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Lösung geht. Im Exsiccator getrocknet und analysiert, gab das Jodid folgende Zahlen.

$C_{21}H_{17}OJ$. Ber. Base 73.32, J 30.78.

Gef. » 73.10, » 30.52.

Es liegt also das normale wasserfreie Jodid in der Salzform vor.

Esterifizierung des
3.6-Dimethyl-fluorans,



Das 3.6-Dimethyl-fluoran ist bereits wiederholt studiert worden, so von Bentley, Gardner und Weizemann¹⁾, von Walther Lambrecht²⁾ und schließlich im Laboratorium der Chemie-Schule in Mülhausen (Els.) von Noelting und Leonhart³⁾. Während Lambrecht durch Behandeln desselben mit Zinntetrachlorid, Salzsäure und Methylalkohol merkwürdigerweise ein Zinndoppelsalz des nicht esterifizierten Fluorans erhalten zu haben glaubte, zeigte Leonhart, daß man durch Behandeln des Fluorans mit Äthylalkohol und Salzsäure leicht zum Äthylester gelangen kann, welcher ein gegen Wasser ziemlich beständiges Chlorzink-Doppelsalz und ein schön krystallisiertes Platin-Doppelsalz liefert.

Nach Rücksprache mit Hrn. Noelting haben wir mit dessen gütiger Erlaubnis das Studium der Ester des 3.6-Dimethyl-fluorans fortgesetzt, da wir uns von einem Vergleich derselben mit dem vorstehend beschriebenen 3.6-Dimethyl-xanthidrol wertvolle Aufschlüsse versprochen.

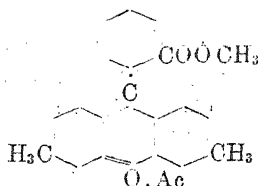
Zur Darstellung dieses Fluorans haben wir ein Gemisch von 40 g Phthalsäureanhydrid, 72 g *m*-Kresol und 40 g Chlorzink im Ölbad während 5 Stunden auf 140–150° erhitzt. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen, zerrieben, mit Wasserdampf und Natronlauge behandelt, filtriert, gewaschen, getrocknet, in kalter konzen-

¹⁾ Soc. 91, 1636 [1907]. ²⁾ B. 42, 3591 [1909].

³⁾ Leonhart, Dissertation, Zürich, Seemann & Co.

rierter Schwefelsäure gelöst und daraus das Fluoran durch Fällen mit Wasser in fein zerteilter, zur Esterifizierung geeigneter Form erhalten. Die Ausbeuten ließen nichts zu wünschen übrig.

Salze des 3,6-Dimethyl-
9-phenyl-xanthonium-*o*-carbon-
säure-methylesters,



Je 2 g 3,6-Dimethyl-fluoran wurden in 20 ccm Methylalkohol suspendiert und trocknes Salzsäure-Gas unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt 24 Stunden gut verstopft stehen und sättigt von neuem mit Salzsäure-Gas. Wenn nach einigen Tagen eine herausgenommene Probe der gelben Lösung mit Wasser nur noch eine schwache Trübung erzeugt, gießt man auf große Uhrgläser oder flache Porzellanschalen und läßt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft eintrocknen, wobei man eine gelbe, krystallinische Masse erhält. Sie wird zunächst mit wenig Wasser und einem Tropfen verdünnter Salzsäure zum Brei verrieben, dann mit mehr Wasser verdünnt, filtriert und mit Wasser so lange nachgewaschen, als das Filtrat noch intensiv gelb abläuft. Das gesamte, intensiv gelbe, grünlich fluoreszierende, bitter schmeckende Filtrat wird sofort mit viel gesättigter, filtrierter Kochsalzlösung vermischt, wonach es ziemlich rasch zum Brei feiner gelber Nadeln erstarrt. Diese werden abgesaugt, wiederholt mit kleinen Mengen schwach mit Salzsäure angesäuerten Eiswassers gewaschen, wobei ein großer Teil in Lösung geht, zuerst zwischen Filtrierpapier und dann im Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Base und Chlor wurde eine abgewogene Menge durch Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung zersetzt, das ausgeschiedene Fluoran abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen und im Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

$C_{23}H_{19}O_3Cl + 3H_2O$. Ber. Fluoran 75.81, Cl 8.20.
Gef. » 75.83, » 8.01.

Es handelt sich daher um das normale farbige Chlorid.

Eine andere Probe, nach 14-tägigem Trocknen in gleicher Weise analysiert, ergab:

$C_{23}H_{19}O_3Cl + 2H_2O$. Ber. Fluoran 79.12, Cl 8.56.
Gef. » 79.72, » 8.90.

Das Chlorid bildet orangegelbe, lange, glänzende Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Lösungen trüben sich bald infolge von geringer Hydrolyse, die durch Zusatz eines Tropfens

verdünnter Salzsäure verhindert wird. Bei längerem Stehen scheidet sich etwas durch Verseifung entstandenes Fluoran krystallinisch aus.

Aus den Mutterlaugen des Chlorids kann man mit festem Bromnatrium leicht das Bromid aussalzen, welches in Wasser leicht lösliche, orangegelbe Krystalle bildet.

Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkalium-Lösung aus den ziemlich verdünnten, wäßrigen Lösungen der vorigen Salze in Gestalt dunkelgrüner Nadeln, die in viel Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Es wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{23}H_{19}O_3J$. Ber. Fluoran 69.80, J 27.00.

Gef. » 70.48, » 26.06.

Das Chloroplatinat wurde erhalten, indem 1 g Chlorid in etwa 100 ccm Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure gelöst, filtriert und mit Platinchlorwasserstoff gefällt wurde. Der anfangs flockige, goldgelbe Niederschlag verwandelte sich innerhalb einiger Minuten in ein dichtes, schweres Krystallpulver, welches abgesaugt und zur Analyse bei 110–115° getrocknet wurde.

$(C_{23}H_{19}O_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. C 50.46, H 3.47, Pt 17.82.

Gef. » 50.45, » 3.37, » 18.08.

Salze des 3.6-Dimethyl-9-phenyl-xanthonium- o-carbonsäure-äthylesters

sind teilweise bereits von Leonhart beschrieben worden.

Das Chlorid kann nach gleichen Verfahren dargestellt werden wie das Methylesterchlorid, unter Verwendung von Äthylalkohol. Es ist in Wasser zerfließlich und läßt sich nicht aussalzen; dagegen erhielten wir leicht das Jodid als dunkelgrünen, schweren, krystallinischen Niederschlag durch Fällen mit Jodkalium, welcher abgesaugt und exsiccator-trocken analysiert wurde.

$C_{24}H_{21}O_3J$. Ber. Fluoran 67.80, J 26.24.

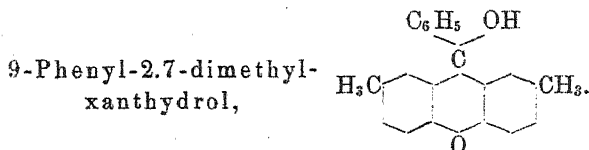
Gef. » 68.09, » 25.94.

Das Bromid ließ sich aussalzen, ging jedoch beim Versuch des Auswaschens völlig in Lösung.

Das Chloroplatinat, schon von Leonhart dargestellt, gab bei 115° folgende Zahlen:

$(C_{24}H_{21}O_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. C 51.34, H 3.74, Pt 17.87.

Gef. » 50.92, » 3.74, » 17.52.



Bevor das Studium des Phenyl-3.6-dimethyl-xanthydroly begonnen worden war, hatte der eine von uns gemeinsam mit Karl Scheunert¹⁾

¹⁾ Thèse de docteur, Grenoble 1910, Allier Frères.

das isomere 2.7-Dimethyl-Derivat durch Oxydation des von W. Feuerstein und Anton Lipp¹⁾ beschriebenen 2.7-Dimethyl-phenyl-xanthenes mit Eisenchlorid erhalten. Es bildet Oxonium-Salze, welche wesentlich rotstichiger sind, als diejenigen des 3.6-Isomeren und welche ferner schon durch wenig Wasser vollkommen hydrolysiert werden. Sie unterscheiden sich nicht merklich in dieser Hinsicht von den Salzen des Phenyl-xanthoniums von Bünzli und Decker.

Das Eisenchlorid-Doppelsalz wurde in orangeroten, dicken, glänzenden Prismen erhalten, wenn die mit 3 Mol.-Gew. Eisenchlorid versetzte konzentrierte Eisessig-Lösung des Xanthenes nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur eben bis zur Auflösung des Niederschlages erwärmt und dann abgekühlt wurde. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und zur Analyse bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet.

$C_{21}H_{17}OCl, FeCl_3$. Ber. Cl 29.40, Fe 11.59.

Gef. » 28.68, » 11.62.

Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt. Um aus ihm das Xanthidrol zu erhalten, wurde es fein gepulvert, in Wasser suspendiert, mit Soda alkalisch gemacht, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol ausgezogen, mit Wasser gefällt, in kalter, konzentrierter Salzsäure gelöst und nochmals mit Wasser gefällt. Der weiße, flockig-kristallinische Niederschlag des Hydrols wurde dann zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{21}H_{18}O_2$. Ber. C 83.44, H 5.96.

Gef. » 82.94, » 6.12.

Die Lösung von 0.05 g in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv orangerot und fluoresciert sehr stark grünlichgelb. Auf Zusatz von 10 ccm Eiswasser tritt starke Trübung unter teilweiser Fällung des Carbinols, von 50 ccm fast völlige Ausscheidung unter Entfärbung ein.

Wir möchten noch im Anschlusse an Vorstehendes bemerken, daß die Oxonium-Salze des 2.7-Dimethyl-phenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters, welche von A. G. Green und P. E. King²⁾ studiert worden sind, ebenfalls viel weniger wasserbeständig zu sein scheinen, als die in dieser Abhandlung beschriebenen isomeren 3.6-Derivate.

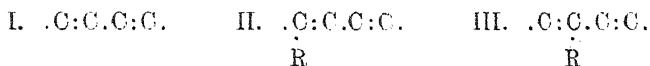
Lausanne, 19. November 1911, Organ. Lab. der Universität.

¹⁾ B. 35, 3255 [1902]. ²⁾ B. 41, 3438 [1908].

471. K. Auwers: Über die Spektrochemie der Enole und Enol-Derivate.

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Bei unseren Untersuchungen¹⁾ über die Gültigkeit der Brühl'schen spektrochemischen Regeln konnten Eisenlohr und ich feststellen, daß der exaltierende Einfluß einer Konjugation im allgemeinen durch Substituenten, die in das konjugierte System eintreten, mehr oder weniger abgeschwächt wird. Die Wirkung dieser »störenden« Substituenten hängt dabei, abgesehen von der Natur der Konjugation, deutlich von ihrer Stellung ab, denn aus zahlreichen Beispielen ging hervor, daß derselbe Substituent an einem der mittleren Kohlenstoffatome einer Konjugation die refraktometrische Exaltation stärker herabdrückt, als wenn er sich an einem seitlichen Atom befindet. Es wird also beispielsweise von den drei Systemen:



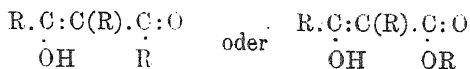
in der Regel I die größte, III die kleinste optische Exaltation hervorrufen.

Wir haben auch bereits in unserer ersten Mitteilung bemerkt, daß neben der Stellung die Art des Substituenten eine Rolle spielt, doch wurde dieser Punkt damals noch nicht näher untersucht. Im allgemeinen gelten die von uns aufgestellten Regeln für Kohlenwasserstoff-Reste als Substituenten; nur in den Säuren und deren Estern kamen Hydroxyl und Alkoxyl als »störende« Bestandteile einer Konjugation in Betracht.

Eine genauere Erforschung des optischen Effektes sauerstoffhaltiger Substituenten in ungesättigten Verbindungen war jedoch notwendig, wenn die Spektrochemie zu einem zuverlässigen Hilfsmittel bei der Entscheidung von Tautomerie-Fragen ausgestaltet werden sollte. Denn in den meisten und interessantesten Fällen ent-

¹⁾ B. 43, 806, 827 [1910]. J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1, 37 [1911]. — Da unsere gemeinsamen Arbeiten mitunter nur unter meinem Namen zitiert werden, erkläre ich Folgendes: Die Anregung und der Plan zu jenen Untersuchungen rühren allerdings von mir her; die Mitarbeit von Hrn. F. Eisenlohr beschränkt sich aber keineswegs auf die experimentelle Seite der Arbeit, sondern Hr. Eisenlohr hat auch an der Herausarbeitung der neuen Regeln und der Entwicklung der von uns eingeführten Begriffe und Bezeichnungen selbständigen und wesentlichen Anteil. Sein Name darf daher bei der Anföhrung unserer Arbeiten nicht fortgelassen werden.

hält bekanntlich die eine Form eines desmotropen Körperpaares im Molekül die Atomgruppierung:



(R = H, Alk oder Ar), also eine Konjugation mit seitenständigem Hydroxyl.

Nun liegen allerdings schon zahlreiche Beobachtungen über das optische Verhalten derartiger Körper vor, aber ein Teil scheidet für den vorliegenden Zweck aus, weil es fraglich ist, ob die untersuchten Substanzen reine Enole und nicht vielmehr Keto-Enol-Gemische waren. In anderen Fällen wieder handelt es sich um Verbindungen von so kompliziertem Bau, daß man aus den gefundenen Werten keinen sicheren Schluß auf die spektrochemische Wirkung der einzelnen Bestandteile des Moleküls ziehen kann. So bleibt nicht allzu viel brauchbares Material übrig, und da es zudem anscheinend Widersprüche aufweist, war eine Nachprüfung und vor allem weitgehende Ergänzung nötig.

Seit etwa einem Jahre bin ich mit dieser Aufgabe beschäftigt, und es hat sich bereits ein ziemlich umfangreiches Beobachtungsmaterial angesammelt. Es soll später, sobald noch weitere Versuche zur Beantwortung einiger besonderer Fragen abgeschlossen sind, an anderer Stelle veröffentlicht werden. Hier mögen nur die wichtigsten Ergebnisse kurz angedeutet werden, da sie zur Entscheidung der neuerdings wieder lebhaft erörterten Frage nach der Zusammensetzung von Keto-Enol-Gemischen einiges beitragen können.

Als Grundregel hat sich herausgestellt, daß sauerstoffhaltige Substituenten wie OH, O.Alk, O.Ac, die an ein seitliches Kohlenstoffatom einer Konjugation treten, deren exaltierende Wirkung verstärken, und zwar vielfach recht bedeutend. Befindet sich dagegen das sauerstoffhaltige Radikal an einem der mittleren Kohlenstoffatome des Systems, so ist sein Einfluß weniger hervortretend und schwankend, denn es kann die optische Exaltation des Stammkörpers ein wenig erhöhen oder unverändert lassen oder herabdrücken.

Zum Beweis führe ich als Beispiele zwei Gruppen von Beobachtungen an: eine an Äthern der Styrol-Reihe und eine an Äthern von Oxy-acrylsäureestern. Ich wähle diese Äther, weil bei ihnen die Möglichkeit einer Beimengung desmotroper Substanzen ausgeschlossen, ihre Einheitlichkeit daher gesichert ist. Die Einzelheiten der Bestimmungen finden sich im experimentellen Teil; hier sind nur die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion zusammengestellt.

Bemerkt sei noch, daß bei den Styrol-Derivaten bereits früher von Moureu¹⁾ M_D bestimmt worden ist; diesem Forscher ist auch bereits die hohe Exaltation dieser Größe bei den β -Derivaten aufgefallen.

I.

	$\Sigma\alpha$	Σ_D	$\Sigma\beta - \Sigma\alpha$	$\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$
$C_6H_5.CH:CH.OCH_3$. . .	+ 1.86	+ 1.98	+ 68 %	+ 77 %
$C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$. . .	+ 1.66	+ 1.78	+ 66 »	+ 75 »
$C_6H_5.C(OCH_3):CH_2$. . .	+ 0.69	+ 0.75	+ 35 »	+ 41 »
$C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_2$. . .	+ 0.74	+ 0.80	+ 34 »	+ 39 »

II.

	$\Sigma\alpha$	Σ_D	$\Sigma\beta - \Sigma\alpha$	$\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$
$C_2H_5O.CH:CH.CO_2C_2H_5$. .	+ 0.93	+ 0.98	+ 41 %	+ 46 %
$C_2H_5O.CH:C(CH_3)CO_2C_2H_5$.	+ 0.85	+ 0.92	+ 46 »	+ 45 »
$CH_2:C(OCH_3).CO_2C_2H_5$. .	+ 0.03	+ 0.04	+ 13 »	+ 17 »
$CH_2:C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$. .	+ 0.16	+ 0.17	+ 12 »	+ 13 »

Der gewaltige Einfluß der Stellung des Substituenten tritt in beiden Beispielen sehr deutlich hervor.

Im ersten Falle kann man die Wirkung des sauerstoffhaltigen Radikals auch zahlenmäßig einigermaßen feststellen. Für sauerstofffreie Styrole ohne einen Substituenten in α -Stellung, also für die Substanzen vom Typus $C_6H_5.CH:CH.R$ ($R = \text{Alk}$), hatten sich folgende Normalwerte der spezifischen Exaltationen ergeben:

$$E\Sigma\alpha + 1.10 \quad E\Sigma_D + 1.15 \quad E\Sigma\gamma - \Sigma\alpha + 45 \text{ \%}$$

Man sieht, daß der Ersatz von R durch OR die Exaltation sowohl der Refraktion wie der Dispersion um 60—70 % steigert.

Für α -alkylierte Styrole $C_6H_5.C(R):CH_2$ sind die Normalwerte:

$$E\Sigma\alpha + 0.65 \quad E\Sigma_D + 0.70 \quad E\Sigma\gamma - \Sigma\alpha + 30 \text{ \%}$$

Bei diesen Substanzen ruft also der gleiche Ersatz im Brechungsvermögen kaum eine Änderung hervor; nur das Zerstreuungsvermögen ist merklich — etwa um ein Drittel — erhöht.

Im zweiten Falle läßt sich ein entsprechender Vergleich noch nicht anstellen, da es zweifelhaft ist, ob die für den Crotonsäure- und den Methacrylsäure-äthylester gefundenen optischen Werte zutreffend sind. Sicher ist nur, daß bei den beiden ersten Substanzen das Äthoxyl die Exaltation des Zerstreuungsvermögens stark erhöht hat.

Daß die besprochene Gesetzmäßigkeit zu Konstitutionsbestimmungen benutzt werden kann, ist klar. Beispielsweise ist die β -Äthoxy-acrylsäure von ihren Entdeckern Merz und Otto²⁾ als α -

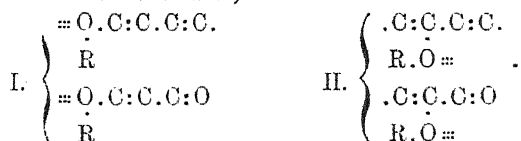
¹⁾ Bl. [3] 31, 525, 527 f. [1904]. ²⁾ B. 23, 1108 [1890].

Derivat aufgefaßt worden. Erst die Auffindung der wahren α -Säure ließ Claisen¹⁾ vermuten, daß jene Annahme irrtümlich sei, und Tschitschibabin²⁾ konnte später Claisens Ansicht als richtig erweisen. Jetzt würde die spektrochemische Prüfung eines Esters genügen, um eine derartige Frage zu entscheiden, da starke optische Exaltationen ein Kennzeichen der β -Derivate sind.

Die optische Wirkung der verschiedenen sauerstoffhaltigen Radikale ist nicht gleich. Im allgemeinen wirkt OH am kräftigsten, dann folgt O.Alk und den Schluß bildet O.Ac, wenn Ac der Rest einer aliphatischen Säure ist. Bei den freien Enolen sind daher die optischen Exaltationen gewöhnlich am stärksten. Vereinzelt sind Ausnahmen von dieser Regel beobachtet worden, doch muß noch geprüft werden, wie weit dies richtig ist. In der Regel neigen nämlich die Stammsubstanzen mit freiem Hydroxyl viel stärker zur Polymerisation als ihre Äther und Ester, und dadurch können bei der optischen Untersuchung falsche Bilder entstehen.

Das gesamte optische Verhalten der Enole und ihrer Derivate erklärt sich ungezwungen, wenn man die von Eisenlohr und mir festgestellten Regeln auf sie anwendet und ferner die hydroxylhaltigen Substituenten als ungesättigte Radikale auffaßt³⁾. Für das Hydroxyl hat bekanntlich bereits Brühl seit langer Zeit diese Auffassung vertreten und bei seinen spektrochemischen und sonstigen Untersuchungen vielfach angewandt. Ob man dabei den Sauerstoff als vierwertiges Element betrachten oder den vorhandenen Überschuß an Affinität als Partial-, Residual- oder Neben-Valenzen bezeichnen will, ist an sich gleichgültig. Doch ist im vorliegenden Falle letzteres zweckmäßiger, da der optische Effekt dieser freien Valenzen schwächer ist als der einer Äthylen- oder Carbonyl-Doppelbindung.

Für die beiden Hauptgruppen der enolartigen Verbindungen ergeben sich dann die Schemata⁴⁾:



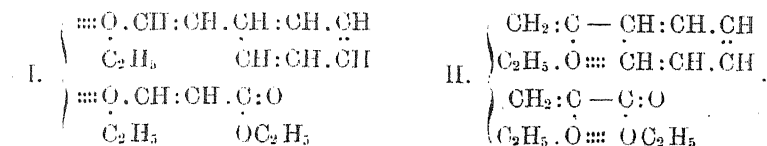
¹⁾ B. 31, 1020 [1898].

²⁾ J. pr. [2] 73, 335 [1906].

³⁾ Vergl. hierzu die soeben (Heft 16, S. 3188) erschienene Arbeit von F. Eisenlohr: »Über die Spektrochemie von Nebenvalenzen«, auf die ich später zurückkommen werde.

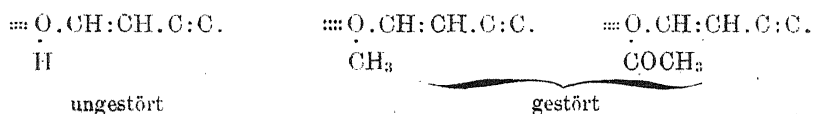
⁴⁾ Ich benutze die von Eisenlohr (a. a. O.) vorgeschlagene Bezeichnungsweise. — Die Nebenvalenzen sind in den Formeln nur dort angedeutet, wo es für die Betrachtung erforderlich ist.

Zum ersten Typus gehören die β -Alkoxy-styrole und die β -Alkoxy-acrylsäureester; zum zweiten die entsprechenden α -Derivate:



Die Moleküle der ersten Art enthalten, wenn man die Nebenvanzenzen des Sauerstoffs der Einfachheit halber gleich einer Doppelbindung setzt, eine fortlaufende Reihe von drei konjugierten Doppelbindungen, d. h. eine »gehäufte« Konjugation, und dadurch erklärt sich die gesteigerte optische Anomalie. In den Molekülen der zweiten Gruppe findet sich statt dessen eine »gekreuzte« Konjugation, deren optischer Effekt, wie Eisenlohr und ich¹⁾ gezeigt haben, wesentlich geringer ist und im einzelnen von der Natur der Substituenten abhängt. Der Unterschied im optischen Verhalten der beiden Gruppen entspricht also ganz den bereits bekannten Gesetzmäßigkeiten.

Ebenso ist verständlich, daß die freien Enole die stärksten Exaltationen aufweisen, denn in ihren Derivaten spielen die Alkyle oder Acyle die Rolle störender Substituenten und drücken daher die Exaltationen herab; z. B.:



Im einzelnen werden die Verhältnisse dadurch sehr kompliziert, daß z. B. in das System $\text{:::O} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{O}$ an vier Stellen verschiedene Substituenten eintreten können, und das optische Verhalten der Verbindungen die Gesamtwirkung dieser nach Zahl, Art und Verteilung wechselnden Einflüsse darstellt. Die optischen Exaltationen der Enol-Verbindungen schwanken daher innerhalb weiter Grenzen, und man kann bisher nur in einfacheren Fällen die zahlenmäßige Höhe der zu erwartenden Exaltation mit einiger Sicherheit voraussagen. Wieweit man in dieser Hinsicht kommen wird, läßt sich zurzeit noch nicht übersehen; immerhin kann man schon auf Grund der bisherigen Forschungen die optischen Verhältnisse der Enole wesentlich sicherer beurteilen als früher. Dabei hat sich ergeben, daß die Schlüsse, die bisher über die Zusammensetzung von Keto-Enol-Gemischen aus spektrochemischen Untersuchungen gezogen wurden, zum großen Teil abzuändern sind. In der Regel ist der Gehalt an Enol überschätzt worden.

¹⁾ Vergl. z. B. J. pr. [2] 84, 117 ff. [1911].

Der Beweis hierfür läßt sich nur an der Hand des Zahlenmaterials erbringen, das wegen seines Umfanges an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden kann. Eine genauere Darlegung dieser Verhältnisse muß ich daher auf später verschieben.

Für die im experimentellen Teil angeführten Bestimmungen wurde mir wertvolles Material von den HHrn. Claisen und Tschitschibabin zur Verfügung gestellt, denen ich hierfür herzlichen Dank sage. Ebenso danke ich aufrichtig den HHrn. Dr. A. Boennecke und Dr. W. Murawski für ihre sorgfältige und eifrige Mitarbeit bei diesen Untersuchungen.

Experimentelles.

Alle Präparate kamen unmittelbar nach der Darstellung frisch destilliert zur Untersuchung, um Polymerisation nach Möglichkeit auszuschließen. Die Dichten sind auf den luftleeren Raum bezogen; zur Berechnung der Molrefraktionen wurden die Eisenlohrschen Äquivalente benutzt. Außer den direkt gefundenen Dichten sind die spezifischen Gewichte angegeben, die sich aus jenen für die — stets nahe liegenden — Temperaturen berechnen, bei denen die Indices bestimmt wurden. Endlich sind noch sowohl aus den neuen Beobachtungen wie aus den Angaben in der Literatur die Werte von d_4^{20} und n_D^{20} berechnet, damit man den Grad der Übereinstimmung, den die Beobachtungen an verschiedenen Präparaten der einzelnen Substanzen aufweisen, besser beurteilen kann.

β-Methoxy-styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot OCH_3$. 134.1.

5.7 g Phenyl-acetylen, 8.7 g Ätzkali und 5.2 g wasserfreien Methylalkohol erhitzte man 6 Stdn. im Ölbad auf 130–140°. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert.

Sdp.₁₃ = 99°; Moureu¹⁾: Sdp.₇₆₀ = 210–213°.

$d_4^{23.3} = 0.9894$; daraus $d_4^{24.3} = 0.9886$. — $d_4^{20} = 0.992$; M.: 0.997.

$n_\alpha = 1.55467$, $n_\beta = 1.56197$, $n_\gamma = 1.58139$, $n_\gamma = 1.59962$ bei 24.3°. — $n_D^{20} = 1.5639$; M.: 1.5627.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O^{64}$. . .	41.02	41.34	1.02	1.62
Gef.	43.52	43.99	1.71	2.86
EM	+ 2.50	+ 2.65	+ 0.69	+ 1.24

¹⁾ Bl. [3] 31, 527 [1904].

β-Äthoxy-styrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot OC_2H_5$. 148.1.

Wurde nach der Vorschrift von Nef¹⁾ dargestellt.

Sdp.₁₄ = 105°. Andere Forscher fanden: Sdp. = 217°²⁾; Sdp.₂₄ = 115°³⁾; Sdp. = 223–226°⁴⁾.

$d_4^{21.1} = 0.9714$; daraus $d_4^{21.2} = 0.9716$. — $d_4^{20} = 0.973$ (A.); 0.965 (E.); 0.989 (M.).

$n_\alpha = 1.54346$, $n_D = 1.55023$, $n_\beta = 1.56838$, $n_\gamma = 1.58530$ bei 21.2°. — $n_D^{20} = 1.5508$; M.: 1.5496.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O$	45.62	45.95	1.09	1.73
Gef.	48.08	48.57	1.81	3.03
EM	+ 2.46	+ 2.63	+ 0.72	+ 1.30

Als das Präparat 5 Tage gestanden hatte, wurde es wieder untersucht. Die Dichte war gestiegen — $d_4^{20} = 0.978$ —, und die Exaltationen der Molrefraktion waren daher kleiner geworden, z. B. $EM_D = + 2.18$. Eine Destillation unter gewöhnlichem Druck veränderte die Eigenschaften dieses gealterten Präparats fast gar nicht; erst als es im Vakuum rektifiziert wurde, erhielt man ein Produkt, das der ursprünglichen Substanz einigermaßen glich, ohne jedoch ganz mit ihr übereinzustimmen: $d_4^{20} = 0.976$; $EM_D = + 2.38$.

α-Methoxy-styrol, $C_6H_5 \cdot C(OCH_3):CH_2$. 134.1.

Die Darstellung geschah nach den Angaben von Moureu⁵⁾, indem man *β*-Methoxy-zimtsäure vom Schmp. 160° im Ölbad auf 200° erhitze, bis die Abspaltung von Kohlendioxyd vollendet war, und darauf das Styrol im Vakuum überdestillierte.

Sdp.₁₃ = 90.5°; M.: Sdp. = 197°: Tiffeneau⁶⁾: Sdp. 196 = 197°.

$d_4^{25.1} = 0.9935$; daraus $d_4^{25.0} = 0.9936$. — $d_4^{20} = 0.998$ (A.); 1.002 (M.); 1.002 (T.).

$n_\alpha = 1.53402$, $n_D = 1.53997$, $n_\beta = 1.55521$, $n_\gamma = 1.56918$ bei 25.0°. — $n_D^{20} = 1.5422$; M.: 1.5447.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O$	41.02	41.34	1.02	1.62
Gef.	41.95	42.34	1.38	2.28
EM	+ 0.93	+ 1.00	+ 0.36	+ 0.66

¹⁾ A. 308, 270 [1899]. ²⁾ Erlenmeyer, B. 14, 1868 [1881].

³⁾ Nef, a. a. O.

⁴⁾ Moureu, a. a. O.

⁵⁾ Bl. [3] 31, 515, 521, 525 [1904]. ⁶⁾ C. r. 145, 813 [1907].

α-Äthoxy-styrol, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH_2$. 148.1.

Analog wie die Methylverbindung dargestellt¹⁾.

Sdp.₁₃ = 99.6°; Sdp. = 209–210° (Claisen²⁾, Moureu, Tiffeneau³⁾.

$d_4^{23.0} = 0.9675$; daraus $d_4^{23.2} = 0.9673$. — $d_4^{20} = 0.970$ (A.); 0.968 (Cl.); 0.979 (M.); 0.975 (T.).

$n_D = 1.52233$, $n_D = 1.52775$, $n_D = 1.54198$, $n_D = 1.53480$ bei 23.2°. — $n_D^{20} = 1.5292$; M.: 1.5293.

	M_x	M_D	$M_D - M_x$	$M_T - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{12}O^{1/4}$. . .	45.62	45.95	1.09	1.73
Gef.	46.72	47.13	1.46	2.41
EM	+ 1.10	+ 1.18	+ 0.37	+ 0.68

β-Äthoxy-acrylsäure-äthylester, $C_2H_5O \cdot CH:CH \cdot CO_2C_2H_5$. 144.1.

Aus 3 g reiner Säure, die von Hrn. Tschitschibabin übersandt worden waren, wurde das Silbersalz und weiter mit Jodäthyl der Ester hergestellt. Da alle Materialien vollkommen rein und trocken waren, ging das Reaktionsprodukt vom ersten bis zum letzten Tropfen konstant über und war völlig säurefrei. Vor der zweiten Versuchsreihe wurde das Präparat nochmals destilliert.

I. Sdp.₁₁ = 83.5–84°; Tsch.⁴⁾; Sdp. = 195–196°.

$d_4^{17.6} = 0.9957$; daraus $d_4^{18.1} = 0.9953$. — $d_4^{20} = 0.994$; Tsch.: 0.998.

$n_D = 1.44442$, $n_D = 1.44802$, $n_D = 1.45706$, $n_D = 1.46504$ bei 18.1°. — $n_D^{20} = 1.4472$.

II. Sdp.₁₀ = 78.5–79°.

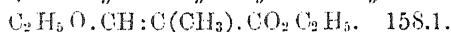
$d_4^{17.8} = 0.9956$; daraus $d_4^{16.7} = 0.9965$. — $d_4^{20} = 0.994$.

$n_D = 1.44497$, $n_D = 1.44852$, $n_D = 1.45765$, $n_D = 1.46574$ bei 16.7°. — $n_D^{20} = 1.4470$.

	M_x	M_D	$M_D - M_x$	$M_T - M_x$
Ber. für $C_7H_{12}O_2O^{1/2}$. . .	37.15	37.35	0.67	1.06
Gef. { I.	38.49	38.76	0.94	1.54
II.	38.48	38.75	0.95	1.55
EM (Mittel)	+ 1.34	+ 1.41	+ 0.28	+ 0.49

¹⁾ Moureu, a. a. O., S. 516, 521, 525.

²⁾ B. 29, 1006 [1896]. ³⁾ A. a. O. ⁴⁾ J. pr. [2] 73, 336 [1906].

β -Äthoxy- α -methyl-acrylsäure-äthylester.

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Tschitschibabin¹⁾ aus α -Brompropionsäureester, Orthoameisensäureester und Zink dargestellt, schmolz. wie angegeben, bei 109° und wurde gleichfalls über das Silbersalz in den Ester verwandelt.

Sdp. = $195-196^\circ$; Tsch.: $200-201^\circ$.

$d_4^{19.4} = 0.9806$; daraus $d_4^{21.6} = 0.9788$. — $d_4^{20} = 0.980$; Tsch.: 0.975 .

$n_x = 1.44649$, $n_D = 1.45009$, $n_\beta = 1.45931$, $n_\gamma = 1.46760$ bei 21.6° . — $n_D^{20} = 1.4508$.

	M_z	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{C}^{\text{O}}$	41.75	41.97	0.74	1.17
Gef.	43.10	43.42	1.08	1.70
EM	+ 1.35	+ 1.45	+ 0.34	+ 0.53

 α,α -Dimethoxy-propionsäure-methylester. $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OCH}_3)_2.\text{CO}_2\text{CH}_3$. 148.1.

Ein von Hrn. Claisen zur Verfügung gestelltes Präparat wurde einmal direkt (I) und einmal nach Destillation im Vakuum (II) untersucht. Beide Proben stimmten in ihren Eigenschaften überein.

I. $d_4^{19.2} = 1.0675$; daraus $d_4^{19.35} = 1.0674$. — $d_4^{20} = 1.067$.

$n_x = 1.40915$, $n_D = 1.41127$, $n_\beta = 1.41611$, $n_\gamma = 1.42017$ bei 19.35° . — $n_D^{20} = 1.4110$.

II. Sdp.₁₆ = $66.0-66.5^\circ$. — $d_4^{17.6} = 1.0678$. — $d_4^{20} = 1.066$.

$n_x = 1.41035$, $n_D = 1.41221$, $n_\beta = 1.41721$, $n_\gamma = 1.42180$ bei 17.6° . — $n_D^{20} = 1.4111$.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{C}^{\text{O}}$	34.70	34.85	0.52	0.82
Gef. { I	34.31	34.47	0.52	0.82
	34.39	34.53	0.50	0.80
EM (Mittel)	- 0.35	- 0.35	- 0.01	- 0.01
E Σ (»)	- 0.24	- 0.24	- 1%	- 1%

Daß die kleine Depression der optischen Werte von einer geringen Verunreinigung der Präparate herrühre, ist nach ihren Eigenschaften und der guten Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen wenig wahrscheinlich. Vermutlich wird die Erscheinung durch die *gem.*-Dimethoxylgruppe bedingt sein, denn daß *gem.*-Dimethylgruppen die Refraktion und Dispersion herabsetzen, ist mehrfach beobachtet worden.

¹⁾ A. a. O. S. 333.

α-Methoxy-acrylsäure-methylester. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$. 116.1.

Die Präparate wurden aus der Dimethoxy-Verbindung nach einer von Hrn. Claisen angegebenen Vorschrift gewonnen. Sie siedeten nicht völlig konstant, und da bei der Analyse der einen Probe etwas Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde, sind die Produkte vielleicht nicht absolut rein gewesen. Jedoch kann es sich höchstens um geringfügige Beimengungen handeln.

Untersucht wurden zwei verschiedene, aber auf die gleiche Weise dargestellte Präparate.

I. Sdp.₁₃ = 53–54°. — $d_4^{19.1} = 1.0701$; daraus $d_4^{18.95} = 1.0702$. — $d_4^{20} = 1.069$.

$n_a = 1.42911$, $n_D = 1.43207$, $n_\beta = 1.43960$, $n_\gamma = 1.44614$ bei 18.95°. — $n_D^{20} = 1.4316$.

0.2333 g Subst.: 0.4361 g CO_2 , 0.1488 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 51.7, H 7.0.

Gef. » 51.0, » 7.1.

II. Sdp.₁₅ = 55–56°. — $d_4^{20.7} = 1.0674$; daraus $d_4^{20.35} = 1.0677$. — $d_4^{20} = 1.068$.

$n_a = 1.42886$, $n_D = 1.43177$, $n_\beta = 1.43935$, $n_\gamma = 1.44585$ bei 20.35°. — $n_D^{20} = 1.4316$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_z$
Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$				
I	27.96	28.12	0.53	0.83
II	27.97	28.14	0.60	0.97
Gef. { I	28.03	28.19	0.59	0.96
II				
EM (Mittel)	+0.04	+0.05	+0.07	+0.14

α,α-Diäthoxy-propionsäure-äthylester. $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. 190.1.

Für diese Substanz gilt alles, was für das entsprechende Methyl-Derivat gesagt wurde. Produkt I war eine Probe des Originalpräparates, II war im Vakuum destilliert.

I. $d_4^{17.6} = 0.9795$; daraus $d_4^{18.2} = 0.9790$. — $d_4^{20} = 0.978$.

$n_a = 1.41255$, $n_D = 1.41449$, $n_\beta = 1.41949$, $n_\gamma = 1.42358$ bei 18.2°. — $n_D^{20} = 1.4104$.

II. Sdp.₁₄ = 81.5–82.5°. — $d_4^{18.2} = 0.9783$; daraus $d_4^{17.1} = 0.9792$. — $d_4^{20} = 0.977$.

$n_a = 1.41314$, $n_D = 1.41508$, $n_\beta = 1.42001$, $n_\gamma = 1.42419$ bei 17.1°. — $n_D^{20} = 1.4101$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{18}O_3 \cdot O''$	48.49	48.70	0.73	1.16
Gef. { I.	48.37	48.57	0.72	1.14
	48.42	48.62	0.71	1.14
EM (Mittel)	-0.09	-0.10	-0.01	-0.02
E Σ (»)	-0.05	-0.05	-1 $\frac{0}{0}$	-2 $\frac{0}{0}$

α-Äthoxy-acrylsäure-äthylester, $CH_2:C(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$. 144.1.

Die Darstellung dieser Substanz — gleichfalls nach einem Claisenschen Rezept — bot keine Schwierigkeiten. Die einzelnen Präparate wurden teils unter gewöhnlichem Druck, teils im Vakuum destilliert und boten keinen Anlaß, an ihrer Reinheit zu zweifeln.

I. Sdp.₇₆₀ = 178–180°. — $d_4^{18.2} = 0.9937$; daraus $d_4^{17.8} = 0.9940$. — $d_4^{20} = 0.992$.

$n_x = 1.42941$, $n_D = 1.43216$, $n_\beta = 1.43925$, $n_\gamma = 1.44526$ bei 17.8°. — $n_D^{20} = 1.4312$.

0.1518 g Sbst.: 0.3229 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.3, H 8.4.
Gef. » 58.0, » 8.6.

II. Sdp.₁₅ = 72.5–74.5°. — $d_4^{17.2} = 0.9956$. — $d_4^{20} = 0.993$.

$n_x = 1.42941$, $n_D = 1.43241$, $n_\beta = 1.43925$, $n_\gamma = 1.44536$ bei 17.2°. — $n_D^{20} = 1.4312$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_2 \cdot O''$	37.15	37.35	0.67	1.06
Gef. { I.	37.40	37.61	0.75	1.20
	37.35	37.57	0.74	1.20
EM (Mittel)	+0.23	+0.24	+0.08	+0.14

Greifswald, Chemisches Institut.

472. K. Auwers: Über spektrochemisches Verhalten und Konstitution des Acetessigesters.

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Vor etwa einem Jahre veröffentlichte Hantzsch¹⁾ eine Arbeit, in der er im Zusammenhang mit anderen optischen Versuchen auch eine erneute »systematische Untersuchung der Molrefractionen des Acetessigesters und seiner Derivate« mitteilte. In dieser werden Bestimmungen der Molrefractionen des Acetessigesters und dreier alkylierter Acetessigester gegeben, die mit den Ergebnissen älterer Brühlscher Untersuchungen übereinstimmen. Dazu kommt als neues experimentelles Material eine Anzahl von Bestimmungen der Molrefractionen des Acetessigesters in Hexan.

Aus diesen Versuchen zieht Hantzsch den Schluß, daß zwischen den Ergebnissen, zu denen er durch Untersuchungen der Absorptionsspektren des Acetessigesters und dessen Lösungen gelangt war, und den Resultaten der refraktometrischen Methode kein Widerspruch besteht, sondern nur noch »geringe Differenzen« verbleiben. Diese werden »der geringeren Genauigkeit der refraktometrischen Methode« zur Last gelegt, über die dann im Schlußwort der Abhandlung nochmals ein absprechendes Urteil gefällt wird.

Jene Schlußfolgerung von Hantzsch mußte auf jeden, der den Inhalt der Arbeit genauer prüfte, verblüffend wirken. Einige Zahlen zum Beweis!

Aus den Werten von M_α , die beim homogenen Methyl-acetessigsäure-äthylester, Dimethyl-acetessigsäure-methylester und Diäthyl-acetessigsäure-äthylester gefunden worden waren, leitet Hantzsch in bekannter Weise für die reine Ketoform des Acetessigesters die Werte $M_\alpha = 31.81, 32.03$ und 32.03 ab. Gefunden waren beim homogenen Acetessigester $M_\alpha = 31.82$ und 31.80 , also Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit jenen übereinstimmen. Aus der Absorption des Acetessigesters im Ultraviolett folgerte aber Hantzsch damals, daß »homogener Acetessigester sehr stark enolisiert ist«. Beide Methoden führen also zu einem entgegengesetzten Ergebnis.

Ferner: Für Acetessigester in Methylalkohol ist nach den Brühlschen Beobachtungen $M_\alpha = 31.85$. Danach läge wieder die Ketoform vor, während nach Hantzsch der Ester in diesem Medium zu 92% enolisiert sein sollte.

¹⁾ B. 43, 3049, 3366 [1910].

Das sind »die noch verbleibenden geringen Differenzen« beider Methoden!

Auffallend findet Hantzsch nur, daß selbst in Lösungen des Acetessigesters in Hexan, die nach seiner damaligen Meinung praktisch nur Enol enthalten sollten, die Werte der Molrefraktion weit hinter den für die Enolform berechneten zurückbleiben. In der Tat berechnet sich aus den von Hantzsch angeführten Molrefraktionen¹⁾, daß der Ester in Hexan nur zu 30–40% enolisiert wäre. Aber statt hierdurch zu einer Nachprüfung der nach seiner Methode gewonnenen Zahlen veranlaßt zu werden, schiebt Hantzsch auch diese Differenz von 60–70% »wenigstens zum Teil« auf die Fehler der refraktometrischen Methode.

Ungenügende Bekanntschaft mit den Ergebnissen der Spektrochemie und Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methoden treten allerorten in jener Abhandlung zutage.

Ein großer Teil der auf S. 3065 gegebenen Zahlen ist falsch berechnet. Beispielsweise findet man statt der von Hantzsch für M_x der Ketoform des Acetessigesters berechneten Werte 31.81, 32.03 und 32.03 bei richtiger Rechnung die Zahlen 31.61, 31.82 und 31.25. Für die Enolform des Esters berechnet sich aus den Atomrefraktionen nicht $M_x = 32.72$ und $M_D = 33.51$, sondern $M_x = 32.55$ und $M_D = 32.71$. Und so weiter!

Auf S. 3066 knüpft Hantzsch Betrachtungen an die angeblich von Brühl gefundenen Werte der Molrefraktion des Acetessigesters in Äthylalkohol. In Wirklichkeit hat Brühl den Acetessigester in diesem Mittel gar nicht untersucht; vermutlich wird Hantzsch beim flüchtigen Lesen Bestimmungen, die am homogenen Acetessigester ausgeführt wurden, für solche in äthylalkoholischer Lösung gehalten haben, da daneben auch die optischen Konstanten des Äthylalkohols mitgeteilt werden.

Hantzsch weist weiter darauf hin, daß man zu verschiedenen Werten für die Molrefraktionen des Acetessigester-Enols gelangt, je nachdem man sie aus den Molrefraktionen des Äthoxy-crotonsäureesters ableitet oder aus den Atomrefraktionen berechnet. Das ist für jeden Kenner spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten selbstverständlich, da es sich bei diesen beiden Substanzen um Gebilde mit konjugierten Doppelbindungen handelt, und bei den von Hantzsch angeführten verschiedenen Berechnungsweisen der exaltierende Ein-

¹⁾ Eine rechnerische Prüfung dieser Werte ist leider nicht möglich, da die experimentellen Daten nicht mitgeteilt sind.

fluß dieses Systems das eine Mal zum Ausdruck kommt, das andere Mal aber vernachlässigt wird.

Eine »vorläufig nicht erklärliche Unstimmigkeit« findet ferner Hantzsch darin, daß die für homogenen Acetessigester gefundenen Molrefraktionen ($M_z = 31.81$)¹⁾, noch mehr aber die von Brühl additiv — für die Ketoform — berechneten Werte ($M_z = 31.53$), erheblich kleiner sind als die aus den Dialkyl-acetessigestern subtraktiv berechneten ($M_z = 32.03$). Auch wenn die letzte Zahl richtig wäre, würden die Unterschiede der einzelnen Werte nichts Auffälliges bieten. Denn daß die erste Zahl größer ist als der theoretische Wert (31.53), folgt mit Notwendigkeit daraus, daß der homogene Ester zu einem gewissen Betrage enolisiert ist, also eine höhere Molrefraktion, als sich für die Ketoform berechnet, haben muß. Betreffs der Differenz zwischen der zweiten und dritten Zahl wäre aber zu bemerken, daß die erste mit den genauen, aus einem großen Beobachtungsmaterial abgeleiteten Atomrefraktionen berechnet ist, während die andere durch Subtraktion des Refraktionsäquivalentes für $2 \times \text{CH}_3$ vom Mittel aus zwei einzelnen Beobachtungswerten erhalten worden ist. Eine absolute Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie ist aber selbstverständlich bei spektrochemischen Beobachtungen ebenso wenig zu erwarten und zu verlangen, wie bei irgendwelchen anderen physiko-chemischen oder analytischen Bestimmungen. Tatsächlich ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Zahl 32.03 falsch; der richtige Wert ist 31.25, die Differenz ist also weniger groß und liegt nach der anderen Richtung. Und schließlich läßt sich in diesem Fall für die gefundene Abweichung auch ein Grund angeben: eine *gem.*-Diäthyl-Gruppe erniedrigt in der Regel das Brechungsvermögen etwas, und deswegen mußte auch der aus dem Brechungsvermögen der Dialkyl-acetessigester abgeleitete Wert für M_z des Acetessigesters entsprechend niedriger ausfallen.

Diese Einzelheiten mußten angeführt werden, um zu zeigen, wie wenig die von Hantzsch angestellten Versuche und Berechnungen zu einem absprechenden Urteil über den Wert der spektrochemischen Forschung berechtigen²⁾.

¹⁾ Ich lasse die von Hantzsch daneben angeführten M_T -Werte, deren Berechnung nicht üblich ist, weg.

²⁾ Befremden muß auch, daß sich Hantzsch bei seinen Ausführungen mehrfach auf G. Rudorf beruft, obwohl dessen »Bericht über Refraktionsäquivalente« (Jahrb. der Elektronik 7, 76—123 [1910]) bei jedem, der auch nur einigermaßen über spektrochemische Fragen Bescheid weiß, das größte Erstaunen hervorrufen muß. Hr. Rudorf sucht in jenem Aufsatz den Nachweis zu führen, »daß die Bedeutung der Refraktionsäquivalente für die Chemie

Trotz aller Schwächen der Hantzschschen Darlegungen erforderte jedoch seine Arbeit eine erneute Prüfung des Acetessigester-Problems vom spektrochemischen Standpunkt aus. Ich habe daher bald nach dem Erscheinen jener Mitteilung eine größere Zahl — etwa 20 — Präparate von Acetessigester, die nach verschiedenen Methoden dargestellt und gereinigt worden waren, unter wechselnden Bedingungen optisch untersucht; gleichzeitig wurden die Versuche über Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen und sauerstoffhaltigen Substituenten begonnen, über die in der vorhergehenden Mitteilung kurz berichtet worden ist.

Die Untersuchung des Acetessigesters zog sich sehr in die Länge, da die Versuchsergebnisse Unterschiede von nicht zu vernachlässigender Größe aufwiesen, die in keinem erkennbaren Zusammenhang mit der Natur der Präparate und den jeweiligen Versuchsbedingungen standen. Aufklärung brachte erst die ausgezeichnete Arbeit von

sehr überschätzt worden ist, und daß von einem wirklichen Refraktionsäquivalent, dem irgendwelche physikalisch-chemische Bedeutung zukommen könnte, gar nicht die Rede sein kann.« Als Grundton zieht durch alle Darlegungen Hr. Rudorfs der Gedanke, daß die Refraktionsäquivalente der Elemente von der Verbindungsart sehr beeinflußt und daher wertlos seien. Dieser Schluß stellt offensichtlich die Dinge auf den Kopf. Wären die Atomrefraktionen unveränderliche Größen, so wären sie interessante Naturkonstanten, mit denen sich jedoch für die Zwecke der Strukturchemie nichts anfangen ließe. Gerade ihre Abhängigkeit von Bindungsart und anderen Einflüssen machen sie für den Chemiker wertvoll. Davon scheint aber Hr. Rudorf nichts zu wissen, denn sonst würde er sich kaum die Mühe gemacht haben, aus einer größeren Zahl meist anorganischer Verbindungen, die wahllos neben einander gestellt werden — z. B. H_2S , CS_2 , SO_2 , SO_3 , S_2Cl_2 , SOCl_2 , $\text{CCl}_3\cdot\text{SCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ usw. — die Atomrefraktionen der Elemente abzuleiten, um daraus den Schluß zu ziehen: »Aus den mitgeteilten Zahlen geht deutlich hervor, daß das Refraktionsäquivalent keine Konstante ist, sondern je nach der Verbindung einen anderen Wert annimmt. Was da bewiesen wird, gehört bekanntlich, nur in präziserer Form ausgedrückt, seit Jahrzehnten zu den Hauptsätzen der Spektrochemie.

Es lohnt nicht, die Irrtümer des Verfassers im einzelnen zu besprechen: bemerkt sei nur noch, daß sich Mangel an jeder praktischen Erfahrung auf spektrochemischem Gebiet auch in der Art und Weise zu erkennen gibt, in der Hr. Rudorf Zahlenverhältnisse bewertet.

Das Schlußurteil Hr. Rudorfs lautet kurz und bündig, »daß die Propaganda, welche für die Refraktionsäquivalente gemacht wurde, als »Viel Lärm um nichts« zu bezeichnen sei.« Wer u. a. die Entwicklung der Terpen-Chemie kennt, wird über diese Anwendung der klassischen Worte etwas überrascht sein, im übrigen aber den Wert jenes Urteils richtig einschätzen.

Knorr, Rothe und Averbek¹⁾ über »Desmotropie beim Acetessigester«, denn aus ihr ließen sich die beobachteten Schwankungen anscheinend als die Folge des ungleichen Feuchtigkeitsgehaltes und des verschiedenen Alters der Präparate erklären. Dies im einzelnen darzulegen, hat zurzeit kein Interesse; ich brauche daher auf jene Versuche nicht weiter einzugehen.

Durch die wichtige Untersuchung von Knorr und seinen Mitarbeitern ist das Acetessigester-Problem endlich der Hauptsache nach in unanfechtbarer Weise gelöst worden, denn durch die Isolierung der beiden Isomeren und das Studium ihrer Umlagerungen ist streng bewiesen worden, daß es sich bei den verschiedenen Zuständen des Acetessigesters um wechselnde Gleichgewichtsverhältnisse handelt. Offen bleibt nur noch die erst in zweiter Linie stehende Frage, ob das von Knorr angewandte Verfahren zur Bestimmung des Mengenverhältnisses von Keton und Enol in den verschiedenen Gemischen genau ist, und im Zusammenhang damit die weitere, was andere Methoden in dieser Hinsicht zu leisten vermögen.

Knorr ermittelt die Zusammensetzung von Acetessigester-Präparaten aus ihrem Brechungsindex und findet, daß der gewöhnliche oder Gleichgewichts-Ester höchstens 2% Enol enthält. Dieser Wert erscheint auffallend niedrig, wenn man damit die spektrochemischen Konstanten der Verbindung und verwandter Substanzen vergleicht.

Für die Mol-Refraktion und -Dispersion des homogenen Acetessigesters sind im Mittel folgende Zahlen gefunden worden:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Brühl ²⁾	31.85	31.975	0.86
Hantzsch ³⁾ . . .	31.80	31.98	0.87
Knorr ⁴⁾	—	32.065	0.865
Auwers ⁵⁾	31.81	32.02	0.87

Stellt man die aus diesen Zahlen gebildeten — abgerundeten — Mittelwerte den Werten gegenüber, die sich mit den neuen Atom-

¹⁾ B. 44, 1138 [1911]. ²⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen.

³⁾ Eine Bestimmung. ⁴⁾ Mittel aus 2 Bestimmungen.

⁵⁾ Mittel aus 19 Bestimmungen. — In den allermeisten Fällen lagen die gefundenen Werte für M_α zwischen 31.6 und 31.9, für M_D zwischen 31.8 und 32.1, für $M_\gamma - M_\alpha$ zwischen 0.86 und 0.87. Nur ganz vereinzelt wurden tiefere oder höhere Werte gefunden. — Diese und die später mitgeteilten Bestimmungen sind zum größten Teil von Hrn. Dr. A. Boennecke ausgeführt worden, dem ich für seine vortreffliche Mitarbeit herzlichen Dank sage.

refraktionen für die Ketoform des Acetessigesters berechnen, so erhält man folgendes Bild:

	M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{10}O_2''O'$. .	31.42	31.57	0.80
Gef.	31.80	32.00	0.87
EM.	+ 0.38	+ 0.43	+ 0.07
EΣ.	+ 0.29	+ 0.33	+ 9%

Diese Exaltationen der molekularen und spezifischen Refraktion und Dispersion des gewöhnlichen Acetessigesters lassen sich kaum mit der Annahme, daß in ihm nur 2% Enol enthalten sind, vereinigen, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

Für die Enolform des Acetessigesters, den β -Oxy-croton-säure-äthylester, berechnen sich theoretisch die Werte:

M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$
32.44	32.62	0.94.

Nun enthält aber das Enol das System $\begin{array}{c} \cdot C : C : C : O \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \vdots OH \quad \vdots OC_2H_5 \end{array}$, d. h. eine Konjugation, deren exaltierende Wirkung durch ein seitlich hinzuge-
tretenes Hydroxyl noch verstärkt wird. (Vergl. die voranstehende Mitteilung.) Wie groß die Exaltation der spezifischen Refraktion des Acetessigester-Enols sein wird, läßt sich annähernd aus den optischen Daten seines Äthylderivates, des β -Äthoxy-crotonsäure-äthyl-esters, berechnen. Eine Untersuchung der homogenen Verbindung an zwei verschiedenen Präparaten lieferte folgende Werte:

I.¹⁾ Schmp. 31°. — $d_4^{42.8} = 0.9615$; daraus $d_4^{49.1} = 0.9565$. — $n_\alpha = 1.43787$, $n_D = 1.44100$, $n_\beta = 1.44989$, $n_\gamma = 1.45815$ bei 49.1°.

II.²⁾ Schmp. 32–33°. — $Sdp_{12} = 86–86.5^\circ$. — $d_4^{37.9} = 0.9661$; daraus $d_4^{37.6} = 0.9663$. — $n_\alpha = 1.44307$, $n_D = 1.44678$, $n_\beta = 1.45571$, $n_\gamma = 1.46324$ bei 37.6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_{14}O''O_2''$. .	41.75	41.97	0.74	1.17
Gef. { I.	43.38	43.64	1.03	1.74
{ II.	43.38	43.70	1.07	1.70
EM (Mittel)	+ 1.63	+ 1.70	+ 0.31	+ 0.55
EΣ (»)	+ 1.03	+ 1.08	+ 42%	+ 47%³⁾

¹⁾ Präparat von Hrn. Claisen.

²⁾ Nach Claisens Vorschrift dargestellt.

³⁾ Aus älteren Bestimmungen von W. H. Perkin sen. (Soc. 65, 828 [1894]) berechnen sich die ähnlichen Werte: $E\Sigma = +0.87$, $E\Sigma_D = +0.94$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +47\%$.

Da nach den bisherigen Beobachtungen der Wert $E\Sigma_D$ bei einer Verbindung mit der Atomgruppierung $\begin{smallmatrix} \text{C}:\text{C}:\text{C}: \\ | \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ etwa um ein Viertel bis ein Drittel höher zu sein pflegt als bei den zugehörigen Äthern $\text{C}:\text{C}:\text{C}:$, so ist zu erwarten, daß beim β -Oxy-crotonsäure-ester $\begin{smallmatrix} \text{OR} \\ | \\ \text{C}:\text{C}:\text{C}: \end{smallmatrix}$ die Exaltation für Σ_D zwischen $1.09 + 0.27$ und $1.09 + 0.36$, d. h. zwischen 1.36 und 1.45 liegt, $E\Sigma_D$ also rund $+1.4$ beträgt, EM_D aber rund $+1.8$, da das Molekulargewicht der Substanz 130.1 ist.

Das sind aber genau die Zahlen, die sich aus den Beobachtungen ergeben, die Knorr¹⁾ an dem reinen Acetessigester-Enol angestellt hat, denn aus $d_4^{10} = 1.0119$ und $n_D^{10} = 1.4480$ folgt $M_D = 34.42$, während nach den neuen Atomrefractionen der theoretische Wert $M_D = 32.62$ ist; es ist also $EM_D = +1.80$ und $E\Sigma_D = +1.38$ ²⁾.

Da nun zwischen dem für die Ketoform des Acetessigesters aus den Atomrefractionen berechneten Wert $M_D = 31.57$ und dem für das reine Enol gefundenen Wert $M_D = 34.42$ eine Differenz von 2.85 besteht, so ergibt sich, daß die am Gleichgewichts-Ester im Mittel gefundene Exaltation $EM_D = +0.43$ einem Gehalt von 15% Enol entspricht.

Natürlich ist diese Rechnung unsicher, denn es wird bei ihr vorausgesetzt, daß die Molrefractionen des Acetessigester-Ketons mit den berechneten Zahlen übereinstimmen, was keineswegs genau der Fall zu sein braucht. In der Tat spricht manches dafür, daß die wahre Molrefraktion des Keto-Esters ein wenig höher ist als der theoretische Wert. Nach den übereinstimmenden Ergebnissen der Arbeiten von Hantzsch, Knorr und K. H. Meyer³⁾ ist der Acetessigester in wäßriger Lösung so gut wie vollständig ketisiert. Nun ergibt sich aus den Beobachtungen Brühls⁴⁾ für die Mol-Refraktion und -Dispersion des Esters in diesem Medium Folgendes:

	M_a	M_D	$M_r - M_a$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ "O"	31.42	31.57	0.80
Gef.	31.64	31.79	0.78
EM	+0.22	+0.22	-0.02

¹⁾ A. a. O., S. 1144 und 1145.

²⁾ Daß in diesem Falle der nach Analogien berechnete und der tatsächlich gefundene Betrag der Exaltation zusammenfallen, ist natürlich ein Zufall; im allgemeinen darf man nur eine annähernde Übereinstimmung erwarten.

³⁾ A. 380, 220 [1911].

⁴⁾ Brühl und Schröder, Ph. Ch. 51, 521 [1905].

Nimmt man diese Werte als richtig an und führt die gleiche Rechnung wie oben durch, so ergibt sich, daß der Gleichgewichts-Ester nicht 15%, sondern nur etwa 8% Enol enthält.

Legt man die verschiedenen Beobachtungen über die Dispersion zugrunde, so kommt man, wie hier nicht im einzelnen dargelegt werden soll, auf 9% Enol.

Diese Werte sind also auch noch beträchtlich höher als der von Knorr angegebene Enol-Gehalt.

Nun soll allerdings nach Knorr die Molrefraktion des reinen Keto-Acetessigesters noch höher sein, als eben angenommen wurde, nämlich $M_D = 32.01$. Dieser Wert ist aber so auffallend hoch, daß er nicht ohne weiteres als bewiesen angesehen werden darf. Man mag dabei auf die Abweichung dieser Zahl von den Beobachtungen anderer Forscher, die sogar am enolhaltigen Gleichgewichts-Ester vielfach niedrigere Werte fanden, kein Gewicht legen, da die Differenzen zum größten Teil innerhalb der Fehlergrenzen liegen, die bei der Untersuchung verschiedener Präparate einer Substanz zulässig sind¹⁾. Aber der Überschuß jenes Wertes über den theoretischen — $EM_D = +0.44$ und $E\Sigma_D = +0.34$ — ist so bedeutend, daß er Bedenken hervorrufen muß. Es liegt bereits ein so umfangreiches und sicheres spektrochemisches Zahlenmaterial vor, daß man wenigstens auf dem Gebiete der acyclischen Substanzen, zumal solcher von einfachem Bau, mit größter Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, wo eine refraktometrische Exaltation zu erwarten ist. Das Molekül des Keto-Acetessigesters weist aber nichts auf, was — nach dem derzeitigen Stande unserer spektrochemischen Kenntnisse — eine Erhöhung der spezifischen Refraktion in dem angegebenen Betrage hervorrufen könnte.

Noch deutlicher wird dies, wenn man ähnlich gebaute Keton-säureester zum Vergleich heranzieht²⁾.

Brenztraubensäure-äthylester.

$Sdp_{47} = 55^\circ$. — $d_4^{15.6} = 1.0596$. — $n_a = 1.40606$, $n_D = 1.40830$, $n_B = 1.41361$, $n_Y = 1.41825$ bei 15.6° .

¹⁾ Die Angaben von Hantzsch (B. 44, 1775 [1911]), daß die Werte 32.06 und 32.07 einerseits und 31.96 bzw. 31.98 andererseits um das Dreifache der erlaubten Fehlergrenze differieren, beruht auf einem leicht erkennbaren Versehen.

²⁾ Die folgenden Präparate waren von Kahlbaum bezogen und wurden vor der Untersuchung noch besonders gereinigt. Soweit bereits Angaben über das spektrochemische Verhalten dieser Substanzen vorliegen; stimmen sie mit den oben mitgeteilten Ergebnissen gut überein.

	M_x	M_l	$M_\beta - M_\gamma$	$M_\gamma - M_\delta$
Ber. für $C_5H_8O_2''O'$. .	26.82	26.95	0.43	0.69
Gef.	26.92	27.05	0.44	0.71
EM	+ 0.10	+ 0.10	+ 0.01	+ 0.02

Lävulinsäure-äthylester.

Sdp.₁₅ = 95°. — $d_4^{16.2} = 1.0168$. — $n_x = 1.42192$, $n_D = 1.42416$, $n_\beta = 1.42955$, $n_\gamma = 1.43415$ bei 16.2°.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_7H_{12}O_2''O$. .	36.02	36.19	0.57	0.92
Gef.	36.01	36.17	0.57	0.92
EM	- 0.01	- 0.02	± 0.00	± 0.00

Diäthyl-acetessigsäure-äthylester.

Sdp.₁₇₋₁₈ = 104°. — $d_4^{17.2} = 0.9707$. — $n_x = 1.43031$, $n_D = 1.43266$, $n_\beta = 1.43806$, $n_\gamma = 1.44269$ bei 17.2°.

	M_x	M_D	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{18}O_2''O'$. .	49.81	50.04	0.78	1.26
Gef.	49.56	49.79	0.77	1.24
EM	- 0.25	- 0.25	- 0.01	- 0.02

	EM _D	ES _D
Brenztraubensäureester	+ 0.10	+ 0.09
Lävulinsäureester	- 0.02	- 0.01
Keto-acetessigester nach Knorr	+ 0.43	+ 0.34
Diäthyl-acetessigester	- 0.25	- 0.13

Man sieht, daß nach Knorr der Acetessigester aus der Reihe der Ketoester herausfallen würde, obwohl ein zur Carboxäthyl-Gruppe β -ständiges Carbonyl ebensowenig Anlaß zu einer optischen Exaltation geben sollte wie ein α - oder γ -ständiges¹⁾.

Abgesehen von diesen Erwägungen zeigt aber auch eine genauere Prüfung der von Knorr, Rothe und Averbek mitgeteilten experimentellen Daten, daß z. T. Widersprüche zwischen einzelnen Angaben bestehen, deren Grund nicht ohne weiteres klar ist. Nach den Beobachtungen der genannten Autoren hat man für die Molrefraktion von Keto-Enol-Gemischen des Acetessigesters folgende Werte:

Enolgehalt	0%	2%	63%	100%
M_D	32.01	32.06	33.65	34.42

¹⁾ Die optische Depression des Diäthylacetessigesters ist auf Rechnung der *gem.*-Diäthylgruppe zu setzen.

Diese Zahlen stehen nicht in dem zu erwartenden Verhältnis zu einander. Da nach den Knorr'schen Versuchen die Brechungsindices solcher Gemenge sehr annähernd der Mischungsregel folgen, ist mit großer Wahrscheinlichkeit das Gleiche für die Dichten anzunehmen, und danach würden weiter auch die Molrefraktionen nach der Mischungsregel zu berechnen sein. Nimmt man nun die vor Knorr für das reine Keton und für das reine Enol gefundenen Werte von M_D als richtig an, so folgt aus der Molrefraktion des an dritter Stelle aufgeführten Gemisches, daß dieses nicht, wie Knorr aus dem Brechungsindex schließt, 63%, sondern 68% Enol enthalten hat. Nimmt man dagegen an, daß Prozentgehalt und Molrefraktion bei dem ersten und dritten Präparat richtig bestimmt worden sind, so müßte für das reine Enol M_D nicht 34.42, sondern 34.61 sein, d. h. es müßte, da die Richtigkeit des Brechungsindex vorausgesetzt wird, die Dichte des Enols bei 10° nicht 1.0119, sondern 1.0063 betragen. Für einen experimentellen Fehler ist die Differenz von 0.0056 reichlich hoch¹⁾; ebenso unwahrscheinlich ist aber, daß die Dichten der Keto-Enol-Gemische so stark von der Mischungsregel abweichen sollten, wie es der Fall sein müßte, wenn Knorr's Angaben über Molrefraktion und Prozentgehalt der verschiedenen Präparate zutreffend wären.

Entsprechend kommt man umgekehrt zu dem Ergebnis, daß entweder die Molrefraktion, oder die Dichte oder der Prozentgehalt der enolarmen oder als enolfrei angesehenen Präparate anders sein muß, als Knorr angibt, wenn man die Bestimmungen an den enolreichen Präparaten als richtig annimmt.

Da Knorr weitere Untersuchungen über den Acetessigester in Aussicht gestellt hat, wird es seiner ausgezeichneten experimentellen Kunst sicher gelingen, die besprochenen Schwierigkeiten zu beseitigen. Vor allem wäre meines Erachtens der Beweis zu erbringen, daß Präparate von Keto-Ester bei +10° wirklich noch identisch mit dem bei -78° abgeschiedenen Keton, d. h. frei von Enol, sind. Nach den bisherigen Versuchen von Knorr und seinen Mitarbeitern erscheint nämlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß das reine Keton bereits beim Erwärmen von -78° auf +10° eine anfangs rasch, dann langsamer verlaufende Enolisierung erleidet und der Übergang in den Gleichgewichts-Ester nur den letzten Ausläufer dieses Prozesses darstellt. Die Angabe von Knorr, daß der Keto-Ester sich im Kathoden-Vakuum ohne merkliche Veränderung destillieren läßt, scheint mir mit jener Annahme nicht unbedingt im Widerspruch zu stehen,

¹⁾ Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Bestimmungen der Dichte so leicht veränderlicher Substanzen naturgemäß ungewöhnliche Schwierigkeiten bieten.

zumal wenn man an die Beschleunigung sowohl der Enolisierung wie der Ketisierung durch katalytische Einflüsse denkt. Bestimmungen der physikalischen Konstanten des Keto-Esters bei verschiedenen tiefen Temperaturen würden voraussichtlich die Frage entscheiden. Im übrigen wären genaue Dichtebestimmungen der beiden reinen Formen und einiger Gemische zur Feststellung erforderlich, ob die Dichten Abweichungen von der Mischungsregel aufweisen. Derartige Bestimmungen sind schon deswegen erwünscht, weil sich aus der von Knorr angegebenen Molrefraktion des Gleichgewichts-Esters ein merklich niedrigeres spezifisches Gewicht für diese Substanz berechnet, als von anderen Forschern gefunden wurde.

Einen Überblick über die Ergebnisse der Brühlschen Untersuchungen (a. a. O.) über die Mol-Refraktion und -Dispersion des Acetessigesters unter verschiedenen Bedingungen gibt die folgende Zusammenstellung:

	M_α	M_D	$M_v - M_\alpha$
Acetessigester homogen	31.80	31.96	0.87
» in Wasser	31.64	31.79	0.78
» » Methylalkohol	31.85	32.02	0.87
» » Chloroform	31.95	32.08	0.87
Ber. für $C_6H_{10}O_2''O'$ mit alten Atom-Refr.	31.53	31.77	0.78
» » » » neuen »	31.42	31.57	0.80

Die Zahlen lassen erkennen, daß Brühl seinerzeit nicht ohne Berechtigung für die Annahme, daß der Acetessigester unter allen Umständen ein reines Keton sei, gekämpft hat, denn die Abweichung aller seiner Zahlen von den Werten die sich mit den weniger genauen alten Atomrefraktionen berechnen, hält sich für M_α und M_D in den damals allgemein als zulässig erachteten Grenzen; und die Mol-Dispersion, bei der die Differenzen größer sind, galt ihm als eine für die Konstitutionsbestimmung weniger brauchbare Konstante. Vor allem aber ist Brühls Irrtum durch den Zufall verschuldet, daß er den Ester gerade in solchen Lösungsmitteln untersuchte, die den Enolisationsgrad der Verbindung nicht in so bedeutendem Maße verändern, wie dies z. B. Hexan und Schwefelkohlenstoff tun¹⁾.

Nimmt man an, daß die von Brühl als Mittel von zwei gut übereinstimmenden Versuchsreihen gefundenen Werte der Refraktion des Acetessigesters in Wasser die wahre Molrefraktion des Keto-Esters

¹⁾ Brühl hat übrigens in seinem letzten Briefe an mich, den ich am Tage seines Todes erhielt, selber wenigstens zugegeben, daß nach den Versuchen, von denen ich ihm berichtete, der Acetessigester »möglicherweise Spuren« von Enol enthalten könne. Seine Absicht, selber auf die Hantzschsche Arbeit zu erwidern, konnte er nicht mehr ausführen.

darstellen, und nimmt man dazu den von Knorr ermittelten Wert der Molrefraktion des reinen Enols, so kann man daraus den Enolgehalt für die verschiedenen Zustände des Acetessigesters berechnen. Im Folgenden sind die erhaltenen Zahlen mit den Werten zusammengestellt, die nach anderen Methoden erhalten wurden.

Prozente Enol	Homog. Ester	Lösung in			
		H ₂ O	CH ₃ .OH	CHCl ₃	C ₆ H ₆
nach der Molrefraktion	8	0	9	11 ¹⁾	41 ²⁾
» dem Brechungsindex	2	—	—	2 ³⁾	31 ⁴⁾
» der Absorption im Ultraviolett ⁵⁾	—	0.1	6	—	54 ⁶⁾
» der Brom-Anlagerung ⁷⁾	7.4	0.4	6.9	8.2	40.7 ⁸⁾
					56.8 ⁹⁾

Das Zahlenmaterial macht einen wenig befriedigenden Eindruck, denn neben mancher guten Übereinstimmung finden sich sehr starke Abweichungen. Besonders fällt auf, daß die nach der Knorrschen Methode erhaltenen Zahlen durchweg wesentlich niedriger als die anderen sind. Das ist natürlich an sich kein Beweis dafür, daß diese Methode weniger zuverlässig ist, als eine der anderen, aber es macht doch eine weitere Prüfung des Verfahrens wünschenswert. Bedenklich erscheint es besonders, wenn allein aus dem Brechungsindex einer sehr verdünnten Lösung in einem leicht verdunstenden Mittel das Verhältnis von Keton zu Enol in der gelösten Substanz ermittelt werden soll.

Ähnliche Schwierigkeiten treten natürlich bei der Bestimmung von Molrefraktionen in Lösungen auf.

Daß auch die Absorptionsmethode wenig genau ist, hat Hantzsch in seiner zweiten Publikation über diesen Gegenstand selbst hervorgehoben.

¹⁾ Zur Kontrolle der Brühlschen refraktometrischen Bestimmungen in Chloroform wurden analoge Versuche im hiesigen Institut ausgeführt. Die gefundenen Werte stimmen mit den Brühlschen genau überein. Von den Brühlschen Lösungen war die eine 22.5-prozentig, die andere 44.9-prozentig, die hiesige war 19.8-prozentig.

²⁾ Dieser Wert berechnet sich aus einer im Leipziger Institut an einer 9.12-prozentigen Lösung ausgeführten Bestimmung. Hier angestellte Versuche lieferten schwankende Werte, die noch weiterer Nachprüfung bedürfen.

³⁾ 50-prozentige Lösung.

⁴⁾ 3-prozentige Lösung.

⁵⁾ Hantzsch, B. 44, 1771 [1911].

⁶⁾ Prozentgehalt der Lösung nicht angegeben.

⁷⁾ K. H. Meyer, a. a. O. und K. H. Meyer und Kappelmeier, B. 44, 2718 [1911].

⁸⁾ 10.8-prozentige Lösung.

⁹⁾ 3.8-prozentige Lösung.

Dagegen gewinnt man aus den vortrefflichen Arbeiten von K. H. Meyer den Eindruck, daß die von ihm ausgearbeitete chemische Methode zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse anscheinend recht brauchbar und zuverlässig ist. Wenigstens in diesem besonderen Falle, denn daß sie leider nicht allgemein anwendbar ist, hat jener Autor am Beispiele des Mesityloxyd oxalsäuremethylesters gezeigt. Ein Vorzug der Meyerschen Methode vor der Knorr'schen liegt ferner darin, daß sie zur Erreichung ihres Zieles nicht die Eigenschaften des reinen Ketons und Enols zu kennen braucht. Die refraktometrische Methode steht in dieser Hinsicht in der Mitte.

Weitere Untersuchungen werden über den Wert der verschiedenen Methoden zu entscheiden haben, wobei voraussichtlich die zurzeit noch bestehenden Differenzen hinsichtlich der Zusammensetzung des Acetessigesters unter verschiedenen Verhältnissen ihre Lösung finden werden. Ausdrücklich betont sei noch, daß ich durch die vorstehende Kritik, die sich nur auf Einzelheiten der Knorr'schen Untersuchungen bezieht, seine hervorragende Arbeit in ihrer Bedeutung keineswegs herabsetzen will, sie vielmehr aufs höchste schätze. Denn die Tatsache, daß im gewöhnlichen Acetessigester ein Gleichgewicht vorliegt, in dem das Keton stark überwiegt, ist von Knorr am sichersten festgestellt worden, und demgegenüber sind die noch offenen Fragen solche zweiten Ranges.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über das Urteil, das Hantzsch über »die Bedeutung und die Leistungsfähigkeit der beiden optischen Methoden für Konstitutionsbestimmung« gefällt hat.

Hantzsch ist der Ansicht, daß »die neuere Methode der Konstitutionsbestimmung durch Lichtabsorption der älteren refraktometrischen in vielen Fällen, namentlich für die Lösung von Tautomerie-Problemen, entschieden überlegen sei«, da sich »gewisse konstitutive Veränderungen (Anlagerungen und Umlagerungen) durch Veränderung der Spektren namentlich im Ultraviolett einfacher, übersichtlicher und exakter zu erkennen geben«, und »namentlich das Vorhandensein und die Lage von Lösungs-gleichgewichten sich durch die Absorptionsmethode weit einfacher und sicherer als auf irgend einem anderen Wege nachweisen lasse«.

Die Richtigkeit des letzten Satzes ist nach der zweiten Arbeit von Hantzsch¹⁾ stark zu bezweifeln, da er selber bei dieser Gelegenheit ausführlich auf die »Ungenauigkeiten« der Methoden eingeht. Auch sei nur daran erinnert, daß beispielsweise Baly und Desch²⁾

¹⁾ B. 44, 1771 [1911].

²⁾ Soc. 85, 1084 ff. [1904].

aus dem ultravioletten Spektrum des Äthyl-acetessigesters schlossen, daß diese Substanz in Alkohol als reines Keton vorhanden ist, während Hantzsch aus dem gleichen Spektrum folgerte, daß ein Keto-Enol-Gemisch vorliege.

Wie weit bei der praktischen Ausführung der Absorptions-Methode Fehlerquellen in Betracht kommen, und welchen Einfluß diese auf die Deutung der Resultate haben, kann ich nicht beurteilen, da ich dieses Verfahren noch nicht aus eigener Erfahrung kenne. Wohl aber läßt sich aus der vorliegenden Literatur entnehmen, daß die Ansichten der auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher über die chemische Ursache der im Ultraviolett auftretenden Absorptionserscheinungen noch weit auseinandergehen. So haben bekanntlich Baly und Desch¹⁾ zur Erklärung der selektiven Absorption im Ultraviolett, die beispielsweise Substanzen vom Typus des Natracetessigesters zeigen, die Hypothese von der »Isorrhopesis« aufgestellt, nach der andauernd ein rascher Übergang der Enol- in die Ketoform und umgekehrt stattfinden soll. Hantzsch dagegen nimmt zur Erklärung die Bildung einer besonderen *aci*-Form des Salzes an, die durch Betätigung von Nebenvalenzen zustande kommen und einem inneren Komplexsalze gleichen soll. Ley²⁾ endlich gibt dem Salz die übliche Enolformel und führt die Absorptionserscheinung auf den Einfluß der Salzbildung zurück, bei der es zu einer Lockerung der Valenzelektronen des Kohlenstoffs kommen soll.

So lange so wenig Sicherheit über den Grund der im Ultraviolett auftretenden Phänomene herrscht, kann man die Methode nur mit größter Vorsicht für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung heranziehen. Im allgemeinen bin ich auch heute noch der Ansicht, die ich vor Jahren³⁾ in anderem Zusammenhange geäußert habe: daß die auf diesem Gebiet tätigen Forscher »vielfach allein aus der Form der Absorptionskurven, die sie für unbedingt beweisend ansehen, hinsichtlich der Konstitution und des Zustandes der von ihnen untersuchten Stoffe weitgehende Schlüsse ziehen, die durchaus hypothetischer Natur sind und durch chemische Gründe nicht gestützt werden können«⁴⁾.

¹⁾ Soc. 85, 1029 [1904]; 87, 766 [1905]; Ph. Ch. 55, 485 [1906].

²⁾ Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 111 [1911].

³⁾ A. 360, 22 [1908].

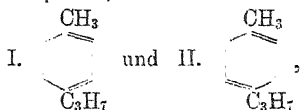
⁴⁾ Ein Beispiel aus neuester Zeit für die Unsicherheit von Konstitutionsbestimmungen mit Hilfe der Absorptions-Methode findet sich in einer an sich sehr interessanten Arbeit von Crymble, Stewart, Wright und Rea (Soc. 99, 1262 [1911]). Die Autoren haben gefunden, daß im allgemeinen eine Konjugation von Doppelbindungen die Absorption im Ultraviolett ver-

Was nun die refraktometrische Methode betrifft, so hat man bei ihrer Beurteilung scharf zu unterscheiden zwischen Bestimmungen, die an homogenen Substanzen angestellt wurden, und solchen, die sich auf Lösungen beziehen.

Lösungsmittel beeinflussen die Mol-Refraktion und -Dispersion der gelösten Stoffe in einer vorläufig ganz unkontrollierbaren Weise. In vielen Fällen ergeben Bestimmungen an Lösungen für die gelösten Substanzen dieselben Werte der Molrefraktion, wie sie an den homogenen Verbindungen gefunden wurden. Ebenso häufig ist aber das Gegenteil der Fall; dabei liegen die Abweichungen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite und sind bald unbedeutend, bald mäßig, bald außerordentlich groß. Alle Versuche, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Natur des Lösungsmittels, namentlich seiner Dielektrizitäts-Konstante oder seiner dissoziierenden Kraft, und seinem spektrochemischen Einfluß — wenn dieser Ausdruck der Kürze halber gestattet ist — aufzufinden, sind bis jetzt ergebnislos verlaufen. Ebenso wenig besteht ein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Konstitution der gelösten Stoffe und den refraktometrischen Anomalien, die man an ihren Lösungen beobachtet hat. Man kann daher auch bei konstitutiv unveränderlichen Substanzen niemals mit Sicherheit voraussagen, wie ihr refraktometrisches Verhalten in einem bestimmten Lösungsmittel sein wird, falls man nicht bereits entsprechende Versuche mit völlig analog gebauten Verbindungen angestellt hat.

Wegen dieser Unsicherheit von refraktometrischen Bestimmungen in Lösungen haben Eisenlohr und ich¹⁾ bei unseren spektroche-

stärkt. Aus einem Vergleich der Absorptionskurven des Terpinens, Terpinolens und Limonens ziehen jene Autoren den Schluß, daß von den beiden möglichen Formeln des Terpinens,

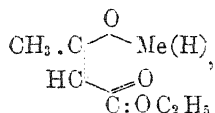


die zweite vorzuziehen ist. Nun ist aber sowohl auf rein chemischem wie auf spektrochemischem Wege unzweifelhaft nachgewiesen, daß das gewöhnliche Terpinen zum größten Teil aus der Verbindung I besteht (vergl. Literatur bei Auwers, B. 42, 2424 [1909]). In der Tat läßt sich aus den von den Autoren gegebenen Kurvenbildern mit mindestens dem gleichen Recht diese Formel, statt II, für die Substanz ableiten, da das Terpinen stärker absorbiert als Limonen und im Terpinolen eine semicyclische Doppelbindung vorkommt, deren eventueller Einfluß nicht berücksichtigt wurde. Ein sicherer Schluß ist in diesem Beispiel keinesfalls möglich.

¹⁾ J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 83, 1, 37 [1911].

nischen Untersuchungen derartige Beobachtungen grundsätzlich nicht berücksichtigt und werden dies bis auf weiteres auch in Zukunft nicht tun. Erst wenn systematische Forschungen über den spektrochemischen Einfluß der einzelnen Lösungsmittel auf die verschiedenen Körpergruppen mit Sicherheit bestimmte Gesetzmäßigkeiten ergeben sollten, ein Ziel, dessen Erreichung vorläufig noch durchaus zweifelhaft ist, dürften auch aus refraktometrischen Bestimmungen an Lösungen allein Schlüsse auf die Konstitution der gelösten Substanzen gezogen werden. Vorläufig schweben beispielsweise die Folgerungen, zu denen Hantzsch¹⁾ auf Grund seiner refraktometrischen Untersuchungen an Lösungen von Derivaten der Nitrophenole, Phenolaldehyde und Oxyazokörper gelangt, zum größten Teil in der Luft²⁾.

In besonderem Maße gilt dies auch von den Spekulationen, die Hantzsch³⁾ über die Natur der Salze des Acetessigesters angestellt hat. Daß durch seine Untersuchungen die Existenz einer *aci*-Form,



„nachgewiesen“ sei, ist ein Irrtum von Hantzsch, denn die selektive Absorption dieser Salze im Ultraviolett kann nach Ansicht anderer Forscher andere Ursachen haben (vergl. oben), und für die Annahme, daß die starken refraktometrischen Exaltationen dieser Salze in ihren Lösungen durch jene Formel ihre Erklärung finden, fehlt jede Spur eines Beweises. Im Gegenteil wäre, wenn man überhaupt Vermutungen anstellen will, eher zu erwarten, daß derartige Gebilde, die an gewisse hydroaromatische Verbindungen erinnern würden, ein geringeres Brechungsvermögen besitzen würden als die Enolform des Acetessigesters. In der vorhergehenden Mitteilung wurde erwähnt, daß die refraktometrischen Exaltationen von Verbindungen mit der Atomgruppierung —C=C—C= unter anderem sich mit der Natur

$$\text{:::OR}$$

von R ändern. In einem speziellen Falle wurde gefunden:

¹⁾ B. 40, 1566 [1907]; Hantzsch und Meisenburg, B. 43, 95 [1910].

²⁾ Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß bei spektrochemischen Untersuchungen stets die experimentellen Daten, nicht nur die aus ihnen berechneten Werte, veröffentlicht werden müssen, da sonst eine Nachprüfung der Zahlen und eine Beurteilung der Versuche unmöglich ist. Die Rücksichten auf Raumersparnis müssen hinter dieser grundsätzlichen Forderung zurückstehen.

³⁾ B. 43, 3052 ff. [1910].

R	CO CH ₃	CH ₃	H
E _S Refr.	+ 0.85	+ 1.16	+ 1.59
E _S Disp.	+ 44 %	+ 85 %	+ 105 %

Es steht nichts der Annahme im Wege, daß, wenn $R = Na$ wird, eine weitere, und zwar bedeutende Steigerung der Exaltationen erfolgt. Im Sinne der a. a. O. gemachten Ausführungen würde dies bedeuten, daß durch den Eintritt von Natrium jenes System wesentlich ungesättigter wird; man käme also zu einer ähnlichen Anschauung wie Ley, der bei der Salzbildung eine weitere Lockerung der Valenzelektronen annimmt. Aus der quantitativen Verschiedenheit der Exaltationen des Acetessigesters-Enols und der Salze des Esters folgt daher keineswegs mit Notwendigkeit, daß diese Stoffe eine verschiedenartige Konstitution haben müssen.

Ich halte es jedoch überhaupt für verfehlt, jede auffallende Einzelbeobachtung sofort gewaltsam »erklären« zu wollen, und eine ad hoc gebildete Idee dann als den gewünschten »Beweis« anzusehen. Bestenfalls sind derartige Vermutungen Arbeitshypothesen, deren Richtigkeit oder Zweckmäßigkeit erst experimentell zu prüfen ist, falls ihre Natur dies überhaupt erlaubt.

Nach den vorstehenden Ausführungen ist es selbstverständlich, daß auch die Ergebnisse der refraktometrischen Untersuchungen über den Zustand des Acetessigesters in Lösungen an sich keine zwingende Beweiskraft besitzen. Ihren Wert erhalten sie vielmehr erst dadurch, daß sie mit den Resultaten anderer Beobachtungen, besonders der chemischen Methode von K. H. Meyer, im großen und ganzen übereinstimmen. Und das gilt natürlich für alle ähnlichen Fälle.

Anders steht es im allgemeinen, wenn man das Tautomerie-Problem zunächst beiseite läßt, mit der Spektrochemie homogener Substanzen.

Hier hat die spektrochemische Methode der Konstitutionsbestimmung bereits einen solchen Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit erreicht, daß sie den Vergleich mit anderen physikalischen und chemischen Methoden in vieler Beziehung nicht zu scheuen braucht. Namentlich seit der stärkeren Betonung ihrer quantitativen Seite kann die Methode nicht nur wie früher zur Ermittlung des Sättigungszustandes einer Verbindung dienen, sondern sie zeigt auch die Anwesenheit von Konjugationen, von semicyclischen Bindungen, von Drei- und Vier-Ringen mit einer Sicherheit an, wie sie auf anderem Wege mitunter nicht erreicht wird.

Freilich gestalten sich die Verhältnisse immer verwickelter, besonders durch den neuerdings festgestellten Einfluß, den die Substituenten in einer ungesättigten Verbindung auf deren optisches Ver-

halten ausüben. Die Spektrochemie ist eben noch in voller Entwicklung begriffen, und von dem Ziel, daß wir den optischen Effekt aller im Molekül wirksamer Faktoren kennen und demgemäß zahlenmäßig in Rechnung stellen können, sind wir zurzeit noch recht entfernt. Das gilt vor allen Dingen für die eigenartigen Verhältnisse, die bei den heterocyclischen Verbindungen zu herrschen scheinen. Daraus ergibt sich naturgemäß, daß noch nicht in allen Fällen das spektrochemische Verhalten einer Verbindung von besonderer Konstitution mit Bestimmtheit vorausgesagt werden kann, und entsprechend ist umgekehrt nicht immer ein sicherer Schluß auf den Bau einer Substanz möglich, wenn man ihr refraktometrisches Verhalten kennt. Daß man daher bei der Verwertung der Spektrochemie für die Lösung von Konstitutionsfragen große Vorsicht üben muß, ist klar und von mir stets betont worden. Aber andererseits berechtigen die Fortschritte der Spektrochemie durchaus zu der Hoffnung, daß es immer mehr gelingen wird, mit Hilfe der verschiedenen Atomrefraktionen und den teils schon bekannten, teils noch zu ermittelnden sonstigen Faktoren die spezifischen und molekularen Refraktionen mit genügender Genauigkeit zahlenmäßig vor auszuberechnen. Wie weit dies bereits jetzt in vielen Fällen möglich ist, auch bei Substanzen mit optischen Exaltationen, dafür finden sich genügende Beispiele in den von Eisenlohr und mir (a. a. O.) angestellten Untersuchungen.

Es soll jedoch keineswegs in Abrede gestellt werden, daß gerade für die quantitative Ermittlung von Gleichgewichtsverhältnissen zwischen Ketonen und Enolen, auch wenn es sich um Gemische der homogenen Substanzen handelt, die Leistungsfähigkeit der spektrochemischen Methode begrenzt ist. Aus den bereits oben dargelegten Gründen wird man bis auf weiteres den Gehalt an beiden Komponenten spektrochemisch selbst in günstigen Fällen nur etwa auf $\pm 5\%$ genau ermitteln können; in anderen wird der mögliche Fehler noch etwas größer sein. Bei derartigen Problemen wird man daher, falls genauere Methoden zur Verfügung stehen sollten, die Spektrochemie nur in zweiter Linie zur Kontrolle heranziehen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß man zweckmäßig auch in Zukunft den Begriff »Spektrochemie« im Sinne ihres Schöpfers Brühl auffaßt und nicht, wie Hantzsch wünscht, auf das ultraviolette Gebiet ausdehnt, denn die »spektrochemische Methode« und die »Absorptions-Methode« sind in ihrem Wesen, ihrer experimentellen Begründung und ihrer Leistungsfähigkeit so verschieden von einander, daß man sie nicht zusammen in einen Topf werfen darf.

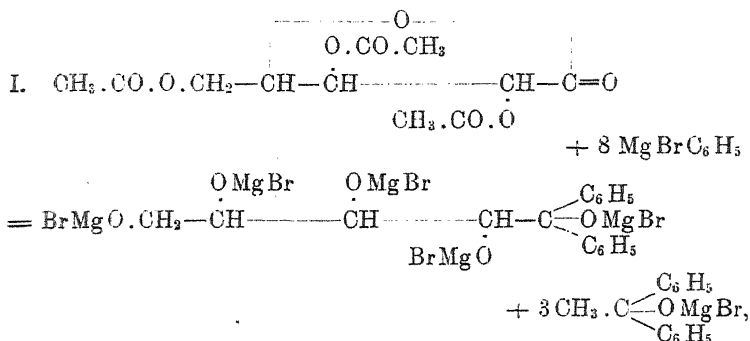
Greifswald, Chemisches Institut.

473. C. Paal und Max Kinscher: Synthese 1,1-diaryl-substituierter Arabite.

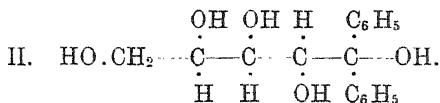
(Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Vor längerer Zeit berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit Franz Hörnstein¹⁾ und E. Weidenkaff²⁾ über die Synthese 1.1-diphenylsubstituierter Hexite, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, die wir aus den Tetracetyl-Verbindungen des *d*-Glykonsäurelactons und *d*-Galactonsäurelactons durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid erhielten. Wir haben nun die Versuche auch auf ein Pentose-Derivat ausgedehnt, und zwar gingen wir von der relativ leicht zugänglichen *l*-Arabinose aus, die wir in die *l*-Arabonsäure bzw. in deren Lacton und dieses in seine Triacetyl-Verbindung überführten. Durch Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid,



und Zerlegung des Produktes mit verdünnter Säure gelangten wir zum Diphenyl-methyl-carbinol und 1.1-Diphenyl-*l*-arabit,



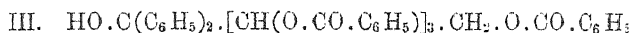
In gleicher Weise erhielten wir durch Einwirkung von *p*-Tolyl- und Benzyl-magnesiumbromid auf das Triacet-*l*-arabonsäurelacton den 1.1-Di-*p*-tolyl- und den 1.1-Dibenzyl-*l*-arabit.

Der Diphenyl-*l*-arabit wurde, so weit es seine schwere Zugänglichkeit erlaubte, näher untersucht. Durch Benzoylierung des stark rechts drehenden Arabits gelangten wir zu einem Tetrabenzoyl-

¹⁾ B. 39, 1361, 2823 [1906]. ²⁾ B. 39, 2827 [1906].

²⁾ B. 39, 2827 [1906].

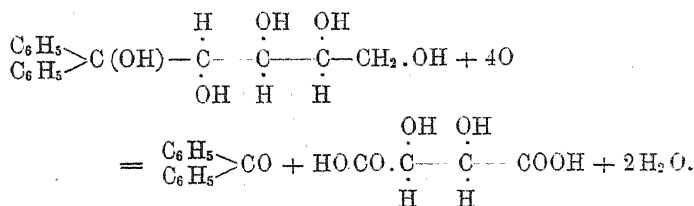
Derivat, das merkwürdigerweise optisch-inaktiv war, und dem die Formel



zugeschrieben werden muß, da erfahrungsgemäß tertiäre mit aromatischen Resten verbundene Carbinole nur schwierig acylierbar sind.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung oder mit Chromsäure wird der Diphenylarabit in Benzophenon und eine aliphatische Verbindung gespalten, die, der Menge des angewandten Oxydationsmittels entsprechend, eine Erythrose, Trioxy-buttersäure (Erythrinsäure?), der Halbaldehyd der Mesoweinsäure oder endlich diese selbst sein konnte, je nachdem 1, 2, 3 oder 4 Sauerstoffatome auf ein Molekül des Pentits einwirken. Während es ohne Schwierigkeit gelang, das aromatische Keton zu identifizieren, bemühten wir uns vergeblich, die aliphatischen Oxydationsprodukte in reiner Form zu isolieren. Die bei Anwendung von Kaliumpermanganat, entsprechend 2 und 3 Sauerstoffatomen auf 1 Mol. des Arabits, resultierenden organischen Kaliumsalze reduzierten Silbernitrat und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, zeigen also aldehydische Eigenschaften. Bei den kleinen Mengen des für die Oxydation zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials war es uns aber nicht möglich, die schwierig krystallisierenden Säuren in reiner Form und in zur Untersuchung hinreichender Menge zu gewinnen.

Bei Anwendung von etwas mehr als 4 Atomen Sauerstoff bekamen wir eine zur Analyse nicht ausreichende Menge einer Säure, deren Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten auf Mesoweinsäure hinwiesen, die ja auch auf Grund der räumlichen Konfiguration des Diphenylarabits bei seiner Spaltung durch Oxydation zu erwarten war:

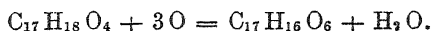


Als Diphenylarabit mit $\text{n}/_4$ -Salpetersäure, die wir als Oxydationsmittel anzuwenden gedachten, erhitzt wurde, schied sich als Hauptprodukt der Reaktion eine Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ab, die aus dem Arabit $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$ nicht durch Oxydation, sondern durch Wasser-Abspaltung entstanden war.

Wie verdünnte Salpetersäure verhalten sich auch andere Mineralsäuren, z. B. verdünnte Salz- und Schwefelsäure. Über die Kon-

stitution der neuen Verbindung, die wir als Anhydro-diphenyl-arabit bezeichnen, gibt ihr Verhalten gegen die gebräuchlichen Aldehyd- und Keton-Reagenzien und bei der Oxydation Aufschluß.

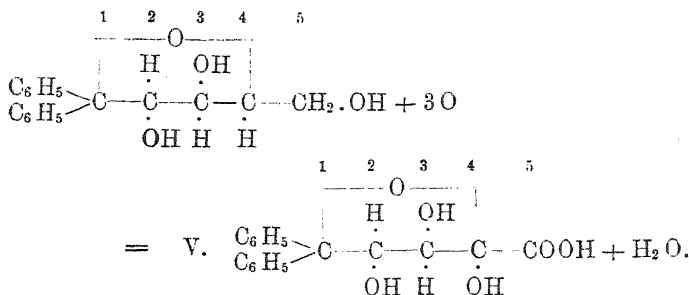
Bekanntlich geht 1.1-Diphenyl-äthylenglykol beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Diphenyl-äthylenoxyd über, das sich aber bei stärkerer Einwirkung von Säuren in Diphenyl-acetaldehyd umlagert¹⁾. Da unsere Anhydroverbindung weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid oder Hydroxylamin reagierte, so kann die Wasserabspaltung nicht unter Umlagerung in eine Ketose oder Aldose stattgefunden haben, sondern es müssen sich zwei von den fünf im Diphenylarabit vorhandenen Hydroxylen unter Bildung eines 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit ätherartig gebundenem Sauerstoff als Glied des Ringes anhydriert haben. Welche von den fünf Hydroxylgruppen an der Ringbildung beteiligt sind, darüber gibt die Oxydation der Anhydro-Verbindung mit Kaliumpermanganat Aufschluß. Sie verläuft nach der Gleichung:



Das Oxydationsprodukt ist eine ausgesprochene Säure, die Sodalösung zersetzt und beständige Salze liefert. Sie enthält daher eine Carboxyl-Gruppe, welche, da das ursprüngliche Kohlenstoffskelett des Diphenylarabits bei der Oxydation erhalten bleibt, nur durch Umwandlung des endständigen primären Methylols in Carboxyl zustande kommen kann. Dieses endständige Methylol kann daher auch nicht an der Anhydridbildung beteiligt sein. Berücksichtigt man ferner, daß aus dem ursprünglichen Diphenylarabit durch Oxydation mit Kaliumpermanganat leicht und quantitativ Benzophenon abgespalten wird, während dieses nicht oder nur in ganz geringfügiger Menge infolge tiefergreifender Spaltung bei der Oxydation des Diphenyl-anhydroarabits mit dem gleichen Oxydationsmittel auftritt, vielmehr hierbei das ursprüngliche Kohlenstoffskelett der Verbindung erhalten bleibt, so läßt sich daraus schließen, daß an der Wasserabspaltung und Ringbildung beim Übergang des Arabits in die Anhydroverbindung der tertiäre, die beiden Phenylreste tragende Carbinol beteiligt ist. Dadurch, daß das Sauerstoffatom seines Hydroxyls zum Glied eines heterocyclischen Ringes wird, erhöht sich die Beständigkeit des ganzen Moleküls und verhindert damit auch die Spaltung in Benzophenon und einen aliphatischen Komplex. Während der Diphenylarabit schon in der Kälte durch Kaliumpermanganat gespalten wird, greift dieses die Anhydroverbindung erst

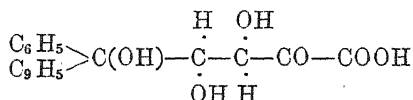
¹⁾ B. 39, 1753 [1906].

aber nicht statt. Das Sauerstoffatom tritt daher an das vierte Kohlenstoffatom:

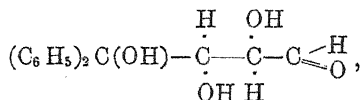


Die Säure kann als 1.1-Diphenyl-2.3.4-trioxy-tetrahydrofuran-4-carbonsäure bezeichnet werden. Sie erinnert in ihrer Konfiguration an die der Glykose neben der Aldehydformel zugeschriebene sogenannte äthylenoxyd-artige Form, in der ebenfalls ein trihydroxylierter Tetrahydrofuran-Ring angenommen wird¹⁾.

Durch Umlagerung könnte aus dieser Säure eine α -Ketonsäure,



entstehen, die von der 1.1-Diphenyl-threose,



durch Ersatz des Aldehydwasserstoffs durch Carboxyl abgeleitet werden kann.

Für die Umlagerungsfähigkeit der durch Oxydation entstandenen Säure in die α -Ketonsäure spricht ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem sie ein dunkelrotes, öliges Hydrazon oder Osazon bildet, das wir leider aus Mangel an dem schwer zugänglichen Material noch nicht näher untersuchen konnten.

Bei der verhältnismäßig großen Beständigkeit der primär durch Oxydation entstandenen Säure ist anzunehmen, daß die Umlagerung erst unter dem Einfluß des Phenylhydrazins stattfindet, ebenso wie auch die einfachen Zuckerarten in ihren isomeren Modifikationen als Oxyhydrofuran-Derivate sich unter Umlagerung mit Hydrazinen zu Hydrazonen und Osazonen kondensieren.

¹⁾ Behrend, A. 331, 359 [1904].

Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton (Formel I.)

Die für die Versuche erforderliche Arabinose stellten wir uns durch Hydrolyse von Kirschgummi mit 4-prozentiger Schwefelsäure dar.

Wir erhielten so über 20% vom Gewicht des angewandten Gummis an krystallisierter *l*-Arabinose $[\alpha]_D^{18} = +103.6^\circ$. Durch Oxydation des Zuckers mit Brom nach Kiliani gelangten wir mit einer Ausbeute von 90% der theoretischen Menge zur *l*-Arabonsäure, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade in das bei 86–90° schmelzende Lacton übergeführt wurde, das in wäßriger Lösung $[\alpha]_D = -67.4^\circ$ zeigte¹⁾.

Die Acetylierung geschah durch zweistündiges Erhitzen des Lactons mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids im luftverdünnten Raum. Das zurückbleibende Aceto-lacton bildete einen durchsichtigen, schwach gelblichen Gummi, der durch wiederholtes Lösen in wenig Benzol und Eindunsten im evakuierten Exsiccator über Ätznatron und Schwefelsäure von geringen Mengen anhängenden Anhydrids und freier Essigsäure befreit wurde. Die Ausbeute betrug 95% der Theorie.

Nach halbjährigem Aufbewahren einer Probe begannen sich aus dem Gummi kleine farblose Prismen auszuschcheiden. Durch Zusatz von wenig Benzol und Verreiben der Kryställchen in dem zähen Gummi erstarrte dieser bald zu einer harten, krystallinisch-faserigen Masse, die durch Anreiben und Decken mit etwas Äther von geringen öligen Beimengungen getrennt wurde. Die ätherische Mutterlauge lieferte nach Übersichten mit Petroläther und Impfen noch eine kleine Quantität des krystallisierten Aceto-lactons. In der Folge gelang es ohne Mühe, durch Impfen mit den Krystallen das Aceto-lacton aus seiner Lösung in Benzol-Petroläther in großen, wasserklaren, flächenreichen, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen zu erhalten, die bei 52–54° schmolzen und sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser, gar nicht in Petroläther lösten.

0.4009 g Sbst.: 0.7073 g CO₂, 0.1884 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₈. Ber. C 48.17, H 5.11.

Gef. » 48.12, » 5.25.

Die Verbindung erwies sich wie das Lacton selbst als optisch-aktiv und zwar linksdrehend.

1.3505 g Sbst. wurden in 71.316 g Benzol gelöst. $p = 1.8584$, $l = 200$ mm, $d = 0.89$, $\alpha = -2^\circ$ (Mittel von 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{18.5} = -60.45^\circ$.

Ein von einer anderen Darstellung herrührendes Präparat wurde nach halbjähriger Aufbewahrung polarisiert.

¹⁾ Tollens, B. 43, 1647 [1910].

0.2453 g Sbst., in 22.868 g C_6H_6 gelöst. $p = 1.0612$, $l = 200$ mm, $d = 0.8866$. $\alpha = -1.14^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{17.5} = -60.5^\circ$.

1.1-Diphenyl-*l*-arabit (Formel II).

Die Darstellung geschah in der bei den Diphenyl-Hexiten angegebenen Art (I. c.). Es empfiehlt sich, das in Benzol gelöste Aceto-lacton nur in ganz kleinen Anteilen möglichst langsam unter Schütteln zur ätherischen Lösung des Phenylmagnesiumbromids zu geben, von dem statt der theoretischen Menge von 8 Molekülen deren 11 auf ein Molekül des Aceto-lactons in Anwendung kamen.

So wurden z. B. bei einem Versuche 4.8 Tle. Mg und 31.4 Tle. C_6H_5Br in 80 g Äther auf einander einwirken gelassen und dann 6.5 Tle. Aceto-lacton, in 20 Tln. C_6H_6 gelöst, zugegeben. Nachdem dieses eingetragen, wird 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Mischung noch 12 Stunden stehen gelassen. Nach erfolgter Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der größte Teil des Diphenylarabits als weißes krystallinisches Pulver aus.

Geringe Mengen davon können noch einerseits aus der eingeengten benzol-ätherischen Mutterlauge durch Zusatz von Petroläther und andererseits aus der wäßrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Essigäther gewonnen werden.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde der Arabit in kleinen, weißen, flachen, konzentrisch gruppierten, bei 171° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich schwer in kaltem, mäßig in heißem Wasser, kaltem Essigester und Aceton, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol, gar nicht in Petroläther lösen. Die Ausbeute an durch Umkrystallisieren gereinigter Substanz beträgt 15–16% der Theorie.

0.1097 g Sbst.: 0.2692 g CO_2 , 0.0669 g H_2O .

$C_{17}H_{20}O_5$. Ber. C 67.10, H 6.57.

Gef. » 66.93, » 6.82.

Die Substanz zeigt starke Rechtsdrehung:

I. 0.163 g Sbst. wurden in 40.1048 g H_2O gelöst. $p = 0.4075$, $l = 200$ mm, $d = 1.0035$, $\alpha = +0.7^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +85.6^\circ$.

II. 0.2503 g Sbst. wurden in 50.1042 g H_2O gelöst. $p = 0.5006$, $l = 200$ mm, $d = 1.004$, $\alpha = +0.86^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{19} = +85.54^\circ$.

2.3.4.5-Tetrabenzoyl-1.1-diphenyl-arabit (Formel III).

Erhitzen des Diphenylarabits mit überschüssigem Benzoessäureanhydrid auf 120 – 130° , Behandlung mit Petroläther und verdünntem Ammoniak lieferte einen amorphen, glasigen Rückstand, der nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ein besseres

Resultat ergab die Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

1 Tl. Diphenylarabit wurde in der 20-fachen Menge Aceton gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und abwechselnd unter Schütteln Benzoylchlorid und Natronlauge zugegeben. Die Benzoyl-Verbindung schied sich in weißen, zähen Klümpchen aus, die beim Behandeln mit ammoniakhaltigem Wasser langsam erstarrten. Die Masse wurde dann noch mit Petroläther verrieben und der Rückstand, ein weißes, krystallinisches Pulver, aus Benzol-Petroläther und absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Weiß, seidenglänzende, bei 181—182° schmelzende Nadeln, die sich nicht in Wasser und Petroläther, schwer in Äther und Alkohol, leichter in Essigäther, Eisessig, Chloroform, Benzol und Pyridin, sehr leicht in Aceton lösen. Die Ausbeute an reiner Benzoyl-Verbindung betrug 75 % der Theorie.

0.1108 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₄₅H₃₆O₉. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.05, » 5.16.

Die Substanz erwies sich als optisch-inaktiv.

Sie ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Von Kaliumpermanganat wird sie, in wäßrigem Aceton gelöst, fast gar nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 140° blieb ein Teil der Substanz unangegriffen, daneben konnten nur Benzoesäure und Benzophenon isoliert werden, während der aliphatische Komplex weitgehend oxydiert wurde.

Oxydationsversuche.

Die Oxydation des Diphenylarabits geschah in Acetonlösung mit wäßrigem Kaliumpermanganat, das schon bei Zimmertemperatur unter Braunsteinabscheidung einwirkte. Die Oxydation vollzieht sich unter Abspaltung von Benzophenon, das durch sein in flachen Nadeln krystallisierendes, bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon identifiziert wurde.

Bei Anwendung der 2 resp. 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. des Arabits entsprechenden Menge Permanganat enthielt die wäßrige Lösung nach Entfernung des Benzophenons Produkte, welche ammoniakalische Silberlösung sofort reduzierten. Auch bei vorsichtigem Einengen der Lösung trat Verharzung ein. Daneben fand sich in minimaler Menge ein krystallinisches Kaliumsalz, das aber, nachdem es durch wenig Wasser wieder in Lösung gebracht und von den amorphen Produkten getrennt worden war, beim Verdunsten der Lösung wieder Zersetzung erfuhr, so daß eine Isolierung des reinen Salzes oder der freien Säure nicht möglich war.

Bei Anwendung einer etwas mehr als 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat erhielten wir beim Eindunsten der vom Benzophenon befreiten Lösung einen von etwas Harz durchsetzten, krystallinischen Rückstand

eines Kaliumsalzes, dessen wäßrige Lösung mit Bleiacetat einen weißen, amorphen Niederschlag gab, der, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach dem Eindunsten des Filtrats eine kleine Menge mit etwas amorpher Substanz verunreinigter, derber Krystalle lieferte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 136—137°, also nahe dem der Mesoweinsäure. Der Schmelzpunkt der Säure und das Verhalten ihres Kaliumsalzes gegen Bleiacetat und gegen Essigsäure, die keine Ausscheidung eines schwer löslichen sauren Kaliumsalzes bewirkte, sprechen für das Vorhandensein von Mesoweinsäure. Ihre sichere Identifizierung war uns aber bei der Schwerzugänglichkeit des Ausgangsmaterials bisher nicht möglich.

Anhydro-1.1-diphenylarabit (Formel IV) (1.1-Diphenyl-2.3-dioxy-4-methylol-tetrahydrofuran).

Als zum Zwecke der Oxydation 0.5 g Diphenylarabit mit einer Lösung von 0.4 g Salpetersäure in 25 g Wasser am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht wurde, löste sich der Pentit, und die Flüssigkeit wurde milchig trüb. Nach dem Ausschütteln der zuerst für Benzophenon gehaltenen Trübung mit Äther schieden sich beim Verdunsten des Lösungsmittels neben Öltröpfchen farblose, durchsichtige Tafeln aus, die durch Waschen mit Äther-Petroläther (1:3) von der kleinen Menge nach Benzophenon riechenden Öls befreit wurden. Die wäßrige Mutterlauge lieferte nach dem Neutralisieren der Salpetersäure mit Ammoniak und Einengen ebenfalls eine reichliche Krystallisation derselben Substanz, die durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Diphenylarabit entstanden ist.

Die Anhydro-Verbindung bildet sich ferner, ebenfalls mit guter Ausbeute, beim kurzen Kochen des Diphenylarabits mit Wasser, das auf 10 g 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder 3—4 Tropfen rauchender Salzsäure enthält. Nach dem Erkalten erstarrt die trübe Flüssigkeit krystallinisch. Durch Neutralisation mit Ammoniak und Einengen können aus dem Filtrat weitere Krystallisationen erhalten werden. Durch Äther läßt sich die Substanz der wäßrigen Lösung nur mittels oftmaligen Ausschüttelns entziehen.

Der Anhydro-diphenylarabit krystallisiert aus Wasser, in dem er in der Kälte schwer löslich ist, in wasserklaren, großen, dünnen Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten, bei 172—174° schmelzen und sich leicht in Aceton und Pyridin, mäßig in kaltem Alkohol, Eisessig, siedendem Essigester, schwer in Äther, heißem Benzol und Chloroform, so gut wie gar nicht in Petroläther lösen. Von Alkalien wird die Substanz nicht gelöst. Ihre wäßrige Lösung reagiert neutral.

Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid und ammoniakalische Silberlösung wirken auf die Anhydro-Verbindung nicht ein.

0.1686 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0978 g H₂O. — 0.0841 g Sbst.: 0.219 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₄. Ber. C 71.33, H 6.29.
Gef. » 71.21, 71.02, » 6.44, 6.42.

Im Gegensatz zum rechtsdrehenden Diphenylarabit erwies sich seine Anhydro-Verbindung stark linksdrehend:

0.2923 g Sbst. in 21.0177 g Aceton gelöst.

$p = 1.37$, $l = 200$ mm, $d = 0.7952$.

$\alpha = -2.5^{\circ}$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{25} = -114.8^{\circ}$.

Oxydation des Anhydro-1.1-diphenyl-arabits.

Die Anhydro-Verbindung wird durch Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur auch bei mehrstündigem Stehen nicht angegriffen, im Gegensatz zum leicht oxydierbaren Diphenylarabit. Die Einwirkung geht erst in der Wärme vor sich.

Zur Oxydation wurde 1 Tl. Anhydro-diphenylarabit in 100 Tln. Wasser heiß gelöst und eine heiße Lösung von 1.25 Tln. Kaliumpermanganat (entsprechend 3½ Atomen Sauerstoff) in 30 Tln. Wasser portionsweise zugegeben. Nach einstündigem Erwärmen wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Dem nach Benzophenon riechenden Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther eine ganz geringe Menge dieses Ketons entzogen werden, das durch sein Phenylhydrazon identifiziert wurde. Das farblose Filtrat wurde stark eingeeengt. Aus der konzentrierten Lösung schied sich beim Stehen in der Kälte eine kleine Quantität unangegriffenen Diphenylarabits ab, der durch Filtration beseitigt wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure trübte sich die Lösung milchig; das Oxydationsprodukt fiel in halbfesten, weißen Massen aus, die nach kurzem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrten. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig verdünnter Sodalösung aufgenommen, wobei eine trübe Flüssigkeit entstand. Durch Filtration und Ausschütteln mit Äther wurde das in Soda unlösliche Nebenprodukt, wahrscheinlich ein Lacton, entfernt. Die nun klare Lösung lieferte beim Ansäuern die

1.1-Diphenyl-2.3.4-trioxy-tetrahydrofuran-4-carbonsäure (Diphenyl-aldoerythrose-carbonsäure) (Formel V)

als bald krystallinisch erstarrende, weiße Masse. Durch Krystallisation aus wäßrigem Alkohol wurde die Säure in derben, kurzen, zu Warzen gruppierten Nadelchen erhalten, die sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser lösen. Die Verbindung beginnt bei 111° zu sintern und ist bei 117° geschmolzen. Der unscharfe Schmelzpunkt und die Analysen von zwei verschiedenen Darstellungen weisen darauf hin, daß die Substanz noch nicht ganz rein ist. Sie enthält kein Krystallwasser.

0.1799 g Sbst.: 0.4208 g CO₂, 0.092 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 0.3687 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₆. Ber. C 64.55, H 5.06.

Gef. » 63.80, 65.21, » 5.68, 5.68.

Die Säure zeigt in alkoholischer Lösung im Gegensatz zur stark links drehenden Anhydro-Verbindung eine noch stärkere Rechtsdrehung. Für die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurden 2 Präparate von verschiedenen Darstellungen verwendet:

I. 0.3178 g Sbst., in 26.7672 g abs. Alkohol gelöst. $p = 1.1869$, $l = 200$ mm, $d = 0.7982$.

$\alpha = +3.78^\circ$ (Mittel aus 4 Ablesungen). $[\alpha]_D^{14} = +199.5^\circ$.

II. 0.2039 g Sbst., in 15.61 g abs. Alkohol gelöst. $p = 1.345$, $l = 200$ mm, $d = 0.8$.

$\alpha = +4.34^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{17} = +201.7^\circ$.

In der mit Ammoniak neutralisierten wäßrigen Lösung der Säure erzeugt Silbernitrat eine weiße, flockige Fällung des sich rasch unter Silberabscheidung zersetzenden Silbersalzes, Zinkchlorid gibt eine weiße, amorphe Fällung. Das Calcium- und Barium-Salz sind wasserlöslich. Beim Einengen seiner wäßrigen Lösung wurde das Calciumsalz in einem Falle amorph, aus Säure einer anderen Darstellung dagegen in kleinen weißen Nadeln erhalten.

Wird die Säure kurze Zeit mit Phenylhydrazin in geringem Überschuß erwärmt und vom unangegriffenen Hydrazin durch verdünnte Essigsäure befreit, der Rückstand in Sodalösung aufgenommen, angesäuert und das sich ausscheidende Produkt mit Äther ausgeschüttelt, so resultiert nach dem Verdunsten des Äthers eine dunkelrote, stickstoffhaltige, in Petroläther lösliche Säure, die vermutlich ein Osazon oder Hydrazon darstellt. Die Löslichkeit des Produkts in Natriumcarbonat spricht dafür, daß im Molekül des Kondensationsprodukts die Carboxyl-Gruppe noch als solche enthalten ist. Zu einer näheren Untersuchung reichte vorläufig das schwer zugängliche Material nicht aus.

1.1-Di-*p*-tolyl-*l*-arabit, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})_2]\text{CH}_2\text{OH}$, wurde wie der Diphenylarabit dargestellt.

Auf in 80 Tln. Äther aus 4 Tln. Magnesium und 35 Tln. *p*-Bromtoluol erzeugtes *p*-Bromtolylmagnesiumbromid ließen wir 5 Tle. Aceto-lacton (s. oben), in 20 Tln. Benzol gelöst, unter Eiskühlung einwirken.

Nach 15-stündigem Stehen wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der *p*-Ditolylarabit schied sich fast vollständig als weißes, krystallinisches Pulver ab.

Die Substanz ist in siedendem Wasser noch weniger als der Diphenylarabit löslich und krystallisiert daraus in kleinen, drusen-

förmig gruppierten, glasglänzenden, farblosen, flachen Prismen mit schiefen Endflächen. Die Krystalle, obwohl nicht unzersetzt flüchtig, besitzen schwachen, angenehm aromatischen Geruch und schmelzen bei 156—187°. Die Substanz ist sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, wenig in kaltem Alkohol und siedendem Benzol, leicht in Aceton und siedendem Alkohol, fast gar nicht in Chloroform löslich.

Die Ausbeute beträgt ebenfalls nur 15 % der theoretischen Menge.

0.0795 g Sbst.: 0.2 g CO₂, 0.0537 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₅. Ber. C 68.67, H 7.23.

Gef. » 68.61, » 7.55.

Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurden 0.1827 g Ditolyrarabit in 33.088 g absolutem Alkohol gelöst.

$p = 0.5491$. $l = 200$ mm. $d = 0.7917$.

$\alpha = +0.62^\circ$ (Mittel von 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{18} = +71.62^\circ$.

1.1-Dibenzyl-*l*-arabit,

(C₆H₅.CH₂)₂C(OH).[CH(OH)]₂.CH₂.OH,

wurde aus Benzylmagnesiumchlorid (4.8 Tle. Magnesium, 25.3 Tle. Benzylchlorid in 80 Tln. Äther) und Triacet-arabonsäurelacton (4.5 Tle. Acetolacton in 20 Tln. Benzol gelöst) dargestellt. Die Isolierung des Pentits geschah, wie schon angegeben. Er krystallisiert aus heißem Wasser in flachen, durchsichtigen, farblosen Nadeln, bei langsamer Ausscheidung in nierenförmigen, aus kurzen Nadeln bestehenden Aggregaten und schmilzt bei 156—157°. Die Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist ungefähr dieselbe wie die des *p*-Ditolyrarabits, ebenso die Ausbeute.

0.1279 g Sbst.: 0.321 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1717 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.116 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₅. Ber. C 68.67, H 7.23.

Gef. » 68.45, 68.43, » 7.71, 7.56.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens geschah in wäßriger und absolut-alkoholischer Lösung.

I. 0.1397 g Sbst. wurden in 51.946 g Wasser heiß gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt.

$p = 0.2689$. $l = 200$ mm. $d = 1.003$.

$\alpha = +0.17^\circ$ (Mittel aus 4 Ablesungen). $[\alpha]_D^{19} = +31.5^\circ$.

II. 0.211 g Sbst. wurden in 33.064 g absolutem Alkohol gelöst.

$p = 0.6381$. $l = 200$ mm. $d = 0.796$.

$\alpha = +0.32^\circ$ (Mittel aus 3 Ablesungen). $[\alpha]_D^{17.5} = +31.5^\circ$.

In der folgenden Tabelle sind spezifisches und molekulares Drehungsvermögen der vorstehend beschriebenen, sich von der *l*-Arabinose bzw. vom *l*-Arabit ableitenden Verbindungen zusammengestellt:

	<i>l</i> -Arabinose	<i>l</i> -Arabit	<i>l</i> -Arabonsäure-lacton	Triacetyl- <i>l</i> -arabonsäure-lacton	<i>l</i> -Diphenyl-arabit	<i>l</i> - <i>p</i> -Ditolyl-arabit	<i>l</i> -Dibenzyl-arabit	Diphenyl- <i>l</i> -anhydro-arabit	Diphenylaldehythrosecarbonsäure
$[\alpha]_D$. . .	+103.6° ± 0°	-67.3°	- 60.5°	+ 85.6°	+ 71.6°	+ 31.5°	-114.8°	+199.5°	
$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]_D}{100}$	+155.4	-	-99.5	- 168.2	+259.9	+237.7	+104.6	-328.3	+630.4

Bemerkenswert erscheint die starke Erhöhung des optischen Drehungsvermögens der drei substituierten *l*-Arabite im Vergleich zum *l*-Arabit selbst, der sich in rein wäßriger Lösung so gut wie inaktiv ¹⁾, in wäßriger Boraxlösung als schwach linksdrehend ²⁾ erweist. Von den drei substituierten Arabiten zeigt das Diphenyl-Derivat die stärkste Rotation; wenig schwächer ist die des *p*-Tolyl-Derivates, während der Dibenzylarabit, in welchem die beiden Phenyl-Gruppen durch zwei Methylen-Reste mit dem endständigen Kohlenstoffatom des Arabits verkettet sind, eine um mehr als die Hälfte geringere optische Aktivität aufweist.

Hervorzuheben ist ferner die starke Steigerung des optischen Drehungsvermögens im entgegengesetzten Sinne beim Übergang des Diphenylarabits in seine Anhydro-Verbindung und die fast um das Doppelte erhöhte optische Aktivität in abermals entgegengesetzter Richtung bei der aus dem Anhydroarabit durch Oxydation entstehenden Diphenyl-aldoerythro-carbonsäure.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ B. 20, 1234 [1887].

²⁾ B. 24, 538 [1891].

474. A. F. Holleman: Zweierlei Behandlungsweise des Problems von der Substitution im Benzolkern.

[Zugleich Antwort an Hrn. Obermiller¹⁾.]

(Eingegangen am 23. November 1911.)

Wer den Inhalt der Broschüre von Hrn. Obermiller: »Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern« mit dem meines Buches: »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« auch nur oberflächlich vergleicht, dem wird sofort die ganz verschiedene Art, in welcher das gestellte Problem behandelt wird, auffallen. Ich habe in meinem Buch auf Grund eines Studiums der gesamten vorliegenden Literatur einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Benzol-Substitution abgeleitet. Zuerst habe ich gezeigt, daß der Typus einer Substitution, d. h. die Bildung von entweder *para-ortho*- oder von *meta*-Derivaten bei der Einführung eines zweiten Substituenten in ein monosubstituiertes Benzol, nur vom bereits anwesenden Substituenten abhängt und (mit sehr wenig Ausnahmen) nicht von der Natur des eintretenden Substituenten. Sodann habe ich, wieder an der Hand der gesamten Literatur, nachgewiesen, daß dies auch der Fall ist, wenn ein dritter Substituent in den disubstituierten Benzolkern eintritt, woraus folgt, daß sehr große Störungen der beiden anwesenden Substituenten in ihrer Wirkung auf die H-Atome des Kernes nicht bestehen.

Es handelte sich dann weiter darum, die Stellen vorhersagen zu können, an welchen ein dritter Substituent C in bisubstituiertes Benzol, C_6H_4AB , eintritt. Dabei habe ich nachgewiesen, daß dies durch Benutzung der Geschwindigkeiten möglich ist, mit der C in C_6H_5A und in C_6H_5B eingeführt wird. Diese Geschwindigkeiten sind aber nur in seltenen Fällen direkt meßbar. Man kann aber aus den vorliegenden Tatsachen wohl zu einer Reihenfolge der abnehmenden Geschwindigkeiten gelangen. Zuerst läßt sich zeigen, daß die Substitution nach *meta*-Stellen viel langsamer verlaufen muß, als nach *para-ortho*-Stellen. Dies konnte u. a. abgeleitet werden aus den Substitutionen

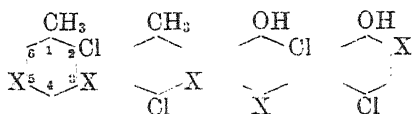
in Verbindungen vom Typus $\begin{array}{c} A_{po} \\ \diagup \quad \diagdown \\ 6 \quad 1 \quad 2 \\ | \quad | \quad | \\ 5 \quad 4 \quad 3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ B_m \end{array}$, in welchen A nach *para-ortho*,

B nach *meta* orientiert. Es würde hier Substitution an allen vier Wasserstoffatomen des Kernes zu erwarten sein. Trotzdem ist in keinem einzigen Fall Substitution an der Stelle 5 beobachtet. Ich habe das so erklärt, daß die Substitution nach *para-ortho* ungleich viel geschwinder stattfindet, als nach *meta*. Die direkte Erfahrung ist

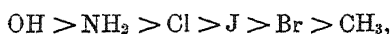
¹⁾ Vergl. B. 44, 3179 [1911].

hiermit auch in Übereinstimmung; so wird z. B. Chlorbenzol momentan nitriert (an *para-ortho*-Stellen), Nitrobenzol dagegen mit meßbarer Geschwindigkeit (an der *meta*-Stelle).

Es muß nun die Reihenfolge der Substitutions-Geschwindigkeiten ermittelt werden, welche einerseits durch die *para-ortho*-orientierenden, anderseits durch die *meta*-orientierenden Substituenten veranlaßt werden. Dazu habe ich wieder sämtliche Fälle von Substitution in Verbindungen C_6H_4AB , in welchen A und B beide nach *ortho-para*-Stellen orientieren, geprüft. Wenn z. B. im *o*- und im *p*-Chlortoluol:

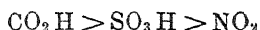


ein neuer Substituent hauptsächlich an die Stellen 3 und 5 tritt, so betrachte ich dies dadurch bedingt, daß Cl eine größere Geschwindigkeit der Substitution veranlaßt als Methyl. Wenn man dagegen sieht, daß im *o*-Chlorphenol der neue Substituent hauptsächlich an die Stelle 4, im *p*-Chlorphenol an die Stelle 2 tritt, so ist dies als ein Beweis dafür anzusehen, daß Hydroxyl eine größere Geschwindigkeit verursacht als Chlor. Durch die Prüfung von sämtlichen Fällen bin ich in dieser Weise zu der folgenden Reihenfolge der Geschwindigkeiten gekommen:



worin die Stelle des Jods wegen Mangel an genügenden Tatsachen noch etwas unsicher ist.

In analoger Weise habe ich für die Reihenfolge der Geschwindigkeiten bei den nach *meta* richtenden Substituenten



gefunden.

Danach habe ich die experimentellen Tatsachen mit den theoretischen Ergebnissen verglichen, welche sich aus den genannten Reihenfolgen ableiten lassen, und im allgemeinen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie feststellen können.

Allerdings muß hierbei auch das Verhältnis in Betracht gezogen werden, in welchem die Isomeren gleichzeitig entstehen, wie aus folgendem Beispiel zu ersehen ist. Da Chlor eine größere Geschwindigkeit der Substitution veranlaßt als Methyl, so würde man erwarten müssen, daß die Sulfonierung des *p*-Chlortoluols zur Säure CH_3 , Cl, $SO_3H = 1.4.3$ führen wird. Der Versuch hat aber gezeigt, daß ca. 86% der Säure 1.4.2 entsteht. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei der Sulfonierung von Toluol, namentlich bei niedrigerer Temperatur, viel *ortho*-Säure entsteht, bei der Sulfonierung von Chlorbenzol ausschließ-

lich die *para*-Säure; da aber die *para*-Stelle im *p*-Chlortoluol besetzt ist, wird die Stelle 2 jetzt die bevorzugte.

In Gemeinschaft mit Böeseken habe ich dann versucht, eine Erklärung vom Gegensatz zu geben, welcher zwischen der Substitution nach *para-ortho*-Stellen einerseits, nach *meta*-Stellen andererseits besteht. Wir sind dabei von der Benzolformel Kekulé's ausgegangen und nehmen an, daß der Substitution eine Addition vorangeht. Da ein Sub-



stituent X sich immer an einem Endpunkte des konjugierten Systems der Doppelbindung befindet, dagegen entfernt ist von der dritten Doppelbindung, stellten wir die Hypothese auf, daß X entweder die Geschwindigkeit der Addition am konjugierten System erhöhen oder herabsetzen kann; wobei in beiden Fällen diese Geschwindigkeit sich wenig an der dritten doppelten Bindung ändert. Da die Additionsprodukte nicht zu fassen sind, müssen sie sich sehr rasch in Substitutionsprodukte umwandeln, so daß was von der Addition gesagt ist, sich auf die Substitution übertragen läßt. Wir haben gezeigt, daß sich aus dieser Hypothese verschiedene Folgen ableiten lassen, die mit der Erfahrung durchaus in Übereinstimmung stehen.

Es scheint mir, daß dieser Gedankengang einen Vorzug gegen andere Erklärungsweisen besitzt, weil dabei alle unscharfen Begriffe, wie sterische Behinderung, die mehr oder weniger negative oder positive Natur der Substituenten, ihre mehr oder weniger starke Bindung an den Benzolkern usw., ausgeschaltet sind und dafür der scharf definierte Begriff der Substitutions-Geschwindigkeit eingeführt worden ist, sowie die numerischen Verhältnisse, in welchen die Isomeren sich gleichzeitig bilden; hierdurch dürfte das Problem der experimentellen Forschung besser zugänglich gemacht sein.

Gerade aber solche unscharfen Begriffe benutzt Hr. Obermiller zur Lösung des Substitutionsproblems. Dadurch weicht seine Behandlungsweise desselben wesentlich von der meinigen ab, wie ich nun zeigen möchte. Hierbei wird sich von selbst ergeben, daß sein Anspruch, für die von mir entwickelten Gedanken schon früher »die geeigneten Beweise erbracht zu haben«, nicht aufrecht zu halten ist.

Hr. Obermiller behauptet (S. 9 seiner Broschüre, die er seine »Hauptabhandlung« nennt), »daß die Einflüsse, welche die *ortho*- und *para*-Orientierung zur Folge haben, durchaus verschieden sind von denen, welche die *meta*-Orientierungen hervorrufen. Es kann von echten, direkten Orientierungen, »d. h. von positiven Reaktionsbegünstigungen nur im Falle der *ortho*- und *para*-Orientierungen die Rede sein«; und auf S. 16, »daß die *ortho*- und *para*-Orientierungen auf ganz andere Weise zustande kommen als die *meta*-Orientierungen, und der Hauptfehler der Erklärungsversuche für diese Erscheinungen war es jedenfalls, die verschiedene Wirkungsweise der beiden Arten »von orientierenden Einflüssen nicht genügend berücksichtigt zu haben«. Die »ganz andere Weise«, auf welche *para-ortho*-Substitutionen, im Gegensatz zu

meta-Orientierungen zustande kommen«, wird nun auf S. 21 auf »Platzversper-
rung« zurückgeführt: »im Falle der *meta*-orientierenden Substituenten, deren
»reaktionshemmender Einfluß ein absolut vorherrschender ist, darf es auf ste-
»rische Verhältnisse zurückgeführt werden, daß die zu ihnen *ortho*- und *para*-
»ständigen, verhältnismäßig doch sehr kleinen Wasserstoffatome daran ver-
»hindert werden, in Reaktion zu treten«; und S. 23: »Dehnt sich die sterische
»Hinderung eines Substituenten sodann weiter auch auf die *para*-Stellung aus,
»dann wäre der Fall der *meta*-Orientierung geschaffen. Die reaktionshemmende
»Platzversper- rung würde demnach in der Reihenfolge *ortho* → *para* → *meta*
»an Wirksamkeit verlieren«.

Ob eine Gruppe platzversperrend wirken kann, hängt nach Hrn. Ober-
miller von ihrer Größe ab. Bei der Nitrierung des Anilins in schwefel-
saurer Lösung entstehen ansehnliche Mengen *m*-Nitranilin, während sonst die
Aminogruppe nach *para-ortho*-Stellen richtet. Durch die Salzbildung »wird
»die Aminogruppe bedeutend vergrößert, so daß sie jetzt, infolge der Er-
»höhung ihrer sterisch behindernden Wirkungsweise einen *ortho-para*-hem-
»menden, d. h. *meta*-orientierenden Einfluß ausüben kann.«

Es ist nicht schwer zu zeigen, daß man mit dieser Hypothese der
Platzversper- rung sofort in Schwierigkeiten kommt. Erstens schon, wenn man
mit ihr finden will, welche Substituenten *ortho-para*-substituierend, und welche
meta-substituierend wirken. Die Nitrogruppe z. B. dirigiert nach *meta*, das
viel schwerere Brom und Jod nach *para ortho*. Ja sogar die Gruppe
— $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ im Benzanilid bewirkt ausschließliche Substitution nach
den *para-ortho* Stellen, in schwefelsaurer Lösung fast nur nach der *para*-
Stelle. Ob aber diese Gruppe kleiner ist als — $\text{NH} \cdot \text{HSO}_4$, die — auch in
schwefelsaurer Lösung — ansehnliche Mengen *m*-Nitranilin erzeugt, ist sehr
fraglich, wie es denn überhaupt an einem scharfen Kennzeichen fehlt, um auszu-
machen, ob eine gewisse Atomgruppe größer oder kleiner wie eine andere
ist. Es ließen sich noch viele ähnliche Beispiele von solchen Widersprüchen
anführen. Der Grund, weshalb Hr. Obermiller schließt, ob ein Substituent
platzversperrend wirkt, ist also ausschließlich der, daß er nach *meta*-Stellen
dirigiert. Es liegt daher hier ein Zirkelschluß vor (S. 214 meines Buches):
Wenn die Substitution nach *meta*-Stellen stattfindet, geschieht dies durch ste-
rische Behinderung an den *ortho-para*-Stellen; aber auf das Vorhandensein
der sterischen Behinderung wird wieder nur durch die Tatsache geschlossen,
daß die Substitution nach *meta*-Stellen erfolgt.

Hr. Obermiller hat auf diesen Einwand das Folgende geantwortet:¹⁾

»Ich habe darauf hingewiesen, daß nur im Falle der *ortho*- und *para*-
»Orientierungen ein reaktionsbegünstigender Einfluß der Substituenten nachzu-
»weisen sei, im Falle der *meta*-Orientierungen dagegen stets ein reaktionshem-
»mender Einfluß. Da nun in anderen Fällen, d. h. anderen Substituenten gegen-
»über, aber auch die *meta*-orientierenden Substituenten einen starken reaktions-
»begünstigenden Einfluß auszuüben in der Lage sind, der in besonders hohem
»Maße dann ebenfalls in den *ortho*- und *para*-Stellungen sich bemerkbar macht,
»so kam ich zu der Überzeugung, daß auch die *meta*-orientierenden Substi-

¹⁾ J. pr. [2] 82, 464 [1910].

substituenten, wie überhaupt sämtliche Substituenten, sowohl einen reaktionsbegünstigenden wie auch einen reaktionshemmenden Einfluß auszuüben vermögen. Beide Arten von Einflüssen gelangen am stärksten in den dem Substituenten zunächst stehenden *ortho*- und *para*-Stellungen zum Ausdruck, so daß je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Einflusses die dort befindlichen Wasserstoffatome bald durch eine besonders hohe, bald durch eine besonders geringe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Der letztere Fall würde mit *meta*-Orientierung identisch sein, und die sie veranlassenden, reaktionshemmenden Einflüsse, die ich auf sterische Hinderung also zurückzuführen zu dürfen glaube, scheinen in besonders hohem Maße eben nur den kleinen Wasserstoffatomen gegenüber sich betätigen zu können. Eine derartige Auffassung der *meta*-Orientierung würde es auch verständlich machen, warum bei den kondensierten Ringsystemen, wie z. B. beim Naphthalinring, überhaupt keine *meta*-Orientierung mehr nachzuweisen ist. Dort sind die betreffenden Substituenten nämlich in der Lage, den neu eintretenden Substituenten noch weiter von sich wegzutreiben, so daß die *meta*-Orientierung hierbei in eine Orientierung in den anderen Kern sich umwandelt. Von einem Zirkelschluß kann ich bei diesen Ausführungen mit dem besten Willen nichts entdecken.

Ich kann nicht einsehen, wie hierdurch mein Einwand entkräftet ist. Wohl sehe ich in diesem Zitat eine entschiedene Änderung des Standpunktes des Hrn. Obermiller zugunsten meiner Anschauungen, da hier keine Rede mehr davon ist, »daß die *ortho*- und *para*-Orientierungen auf ganz andere Weise zustande kommen als die *meta*-Orientierungen«. Wenn Hr. Obermiller behauptet, daß »sämtliche Substituenten sowohl einen reaktionsbegünstigenden wie einen reaktionshemmenden Einfluß auszuüben vermögen«, so scheint es mir, daß man jeden Anhaltspunkt verloren hat und zur reinsten Willkür in der Erklärung der Erscheinungen gekommen ist.

Eine zweite Schwierigkeit verursacht die Hypothese der Platzversperrung dadurch, daß dann bei der Substitution nach *meta*-Stellen immer kein oder nur sehr wenig *ortho*-Produkt entstehen muß und jedenfalls weniger als vom *para*-Produkt, eine Folgerung, welche Hr. Obermiller (S. 26) auch zieht. Diese steht aber in geradem Widerspruch mit den Tatsachen; man erinnere sich nur an die Nitrierung der Benzoesäure und des Benzaldehyds, wobei über 20 % der *o*-Nitroverbindung und fast gar kein *p*-Nitroderivat entsteht. Hr. Obermiller sagt dazu, daß man »im Falle des Benzaldehyds eine Aufklärung dadurch finden könnte, daß die Aldehydgruppe labile Additionsprodukte bildet, welche beim Nitrieren sich verschieden verhalten« (S. 26). Da aber dann die Aldehydgruppe vergrößert wird, wäre nach der aufgestellten Hypothese zu erwarten, daß sich dann noch weniger *o*-Nitrobenzaldehyd bilden würde.

Interessant ist auch der Fall des Trinitrobenzols, welches leicht zu Pikrinsäure zu oxydieren ist. Durch die Platzversperrung der drei Nitrogruppen, welche also sehr ansehnlich sein muß, würde man aber erwarten, daß die Wasserstoffatome absolut nicht mehr ersetzbar sein sollten. Wenn nun Hr. Obermiller zur Erklärung der Pikrinsäurebildung sagt (S. 30): »daß die Wasserstoffbindung durch die drei Nitrogruppen eben dreimal gelockert wird und die hierbei zugleich in die Erscheinung tretende Tatsache der Überwindung der sterischen Hinderung durch eine weitere Reaktionsbegünstigung sich

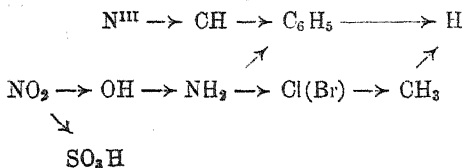
»vielleicht dadurch erklären ließe, daß ein solches stärker gelockertes Wasserstoffatom infolge seiner Eigenschwingungen jetzt etwas weiter von dem Kerne sich entfernen kann, so daß es infolgedessen die Zone der sterischen Hinderung schließlich überschreiten würde«, so glaube ich, daß doch nur wenige Fachgenossen sich durch diesen Erklärungsversuch befriedigt fühlen werden.

Eine dritte Schwierigkeit ergibt sich bei der Austauschfähigkeit von gewissen Substituenten. Hr. Obermiller macht z. B. auf den Fall der drei Chlor-nitro-benzole aufmerksam (S. 31). Während das Chloratom im Monochlorbenzol äußerst schwierig ersetzbar ist, ist dies im *p*- und *o*-Chlor-nitro-benzol relativ leicht der Fall, nicht aber im *m*-Chlor-nitro-benzol. Da aber die Nitro-Gruppe platzversperrend auf die *ortho*- und *para*-Stellen wirkt, wäre gerade das Gegenteil zu erwarten. Zwar sagt Hr. Obermiller (S. 31), daß das Chloratom »infolge seiner Größe die Wirkungszone der von der Nitro-Gruppe ausgehenden sterischen Hinderung leichter überschreiten kann als die entsprechenden Wasserstoffatome des Nitrobenzols«, aber damit ist noch keineswegs erklärt, weshalb das Chloratom an der *meta*-Stelle, welches gar nicht sterisch behindert ist, nicht viel leichter ausgetauscht wird.

Ich kann daher Hrn. Obermillers Behauptung¹⁾, daß »die Anschauungen des Hrn. Holleman über das Substitutionsproblem in den Hauptpunkten mit meinen Darlegungen nun allmählich so ziemlich übereinstimmen«, nicht als richtig anerkennen.

Ich habe nun noch auf zwei weitere Einwände von Hrn. Obermiller einzugehen. Der erste betrifft die Nitrierung von Anilin in schwefelsaurer Lösung. Wie oben geschildert wurde, erklärt Hr. Obermiller die Bildung von *m*-Nitrilanilin bei dieser Reaktion aus sterischen Gründen. Ich habe diese Bildung erklärt durch die Anwendung einer allgemeinen Hypothese über den Einfluß, welchen die Komponenten einer zusammengesetzten Gruppe auf ihr Orientierungsvermögen besitzen²⁾. Ich bestreite daher, daß meine Auffassung mit derjenigen des Hrn. Obermiller »in hohem Grade verwandt« ist. Ebenso verneine ich, daß ich meine Ansichten über direkte und indirekte Substitution als »irrig« erklärt habe; man vergleiche S. 727 meiner eben zitierten Abhandlung.

Zweitens die Reihenfolge der Geschwindigkeiten der Substitution, welche die Substituenten verursachen. Auf S. 58 seiner Broschüre sagt Hr. Obermiller, »daß die Stärke der folgenden Substituenten und damit die »Größe ihres Affinitätsanspruchs bzw. derjenigen ihrer Durchschnittswerten, im Sinne der fortschreitenden Reihenfolge:



¹⁾ B. 44, 3180 [1911].

²⁾ B. 44, 726 [1911] und Holleman, Die direkte Einführung usw., S. 479–480.

»abnimmt, wobei aber die gegenseitigen Beziehungen dieser Substituenten zu einander noch genauer festzustellen sein würden, ebenso wie denn auch »die Carboxyl-Gruppe noch in Vergleich zu ziehen wäre«. Hr. Obermiller kommt zu dieser »Stärkereihe« durch die Einführung eines Begriffes, welchen er »Affinitätsanspruch« nennt. Es würde mich zu weit führen, diesen Begriff hier näher zu analysieren. Hr. Obermiller will dazu aber bemerken, »daß die Reaktionsfähigkeit der Substituenten des Benzolringes stets auch »noch von den jeweiligen sterischen Verhältnissen abhängig ist, so daß aus »der Reaktionsfähigkeit eines *ortho*- oder eines *para*-ständigen Wasserstoff-Atoms »nur dann ein gewisser Schluß auf die Stärke des reaktionsbegünstigenden »Einflusses des beeinflussenden, orientierenden Substituenten gezogen werden »kann, wenn der reaktionsbegünstigende Einfluß dieser letzteren auch wirklich »vorherrschend ist, d. h. wenn das betreffende *ortho*- oder *para*-ständige »Wasserstoff-Atom jedenfalls leichter in Reaktion zu treten vermag, als ein »Wasserstoff-Atom, das in einer *meta*-Stellung sich befindet«.

Tatsächlich kommt nun die Reihenfolge $\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{Cl}(\text{Br}) \rightarrow \text{CH}_3$, welche sich im obigen Schema vorfindet, mit der von mir abgeleiteten Reihenfolge der Geschwindigkeiten (S. 3557) für nach *para-ortho*-richtende Substituenten überein. Aber während ich die Nitro-Gruppe als diejenige betrachte, welche die geringste Geschwindigkeit veranlaßt, ist diese Gruppe nach Hrn. Obermiller gerade diejenige, welche den größten »Affinitätsanspruch« hat. Diese Diskrepanz dürfte zwei Ursachen haben. Erstens diese, daß Hr. Obermiller durch seine eben zitierte Bemerkung seine Bestimmung der »Stärke« einer Gruppe ganz auf lose Schrauben setzt, da jedesmal die »sterischen Verhältnisse« herangezogen werden können (und auch faktisch von Hrn. Obermiller herangezogen werden, z. B. S. 52), wenn die Erfahrung nicht mit seiner Deduktion stimmt. Zweitens dadurch, daß Hr. Obermiller zwei Tatsachen zusammenwirft, welche doch wesentlich verschieden sind; es sind dies die Substituierbarkeit der Wasserstoff-Atome und die Beweglichkeit gewisser, nach *para-ortho*-dirigierenden Substituenten, unter dem Einfluß der Nitro-Gruppe vornehmlich. So ist in den Chlor-nitro-benzolen das Chlor-Atom an der *meta*-Stelle kaum beweglicher als im Chlor-benzol selbst, trotzdem die Nitro-Gruppe die Substitution der Wasserstoff-Atome an *meta*-Stelle veranlaßt. Dagegen sind unter dem Einfluß der Nitro-Gruppe die Wasserstoff-Atome an *para-ortho*-Stelle nahezu unbeweglich, die Halogen-Atome an diesen Stellen aber leicht ersetzbar.

Ich glaube daher, feststellen zu können, daß auch in diesem Punkt meine Anschauungen wesentlich von denen des Hrn. Obermiller abweichen.

Amsterdam, November 1911.

475. M. Nierenstein: Zum Chemismus der Atoxyl(*p*-Amino-phenyl-arsinsäure)-Wirkung.

(Eingegangen am 20. November 1911.)

Der vor kurzem erschienene Hinweis von Bertheim¹⁾, daß mit dem Eintritt der Amido-Gruppe in das Molekül der Phenylarsinsäure der parasitocide Charakter gewissermaßen entwickelt wird, und daß hier ähnlich wie die Chromogene durch Eintritt der anoxochromen Gruppen zu Farbstoffen werden, veranlaßt mich zur Bemerkung, daß diese von Bertheim resp. Ehrlich zum ersten Male vertretene Ansicht von Breinl und mir schon vor fast 4 Jahren ausgesprochen wurde. Wir schrieben s. Zt.²⁾: hence we suggest that in atoxyl the amido group and in monoacetylated atoxyl the imido group play the same role as the chromogenic group in a dye.« Ferner³⁾ »wäre die Amido Gruppe also der chromophoren Gruppe eines Farbstoffes zu vergleichen usw.« Die Priorität gebührt also uns und nicht Ehrlich!

Erwähnt sei auch, daß wir zum Unterschied von Ehrlich⁴⁾, der bekanntlich die Ansicht vertritt, daß nur das reduzierte Atoxyl trypanocide Eigenschaft besitzt, und daß erst die im Organismus vorgehenden Reduktionen das Atoxyl aktivieren, s. Zt. gezeigt haben, daß der Mechanismus der Atoxylwirkung auf Oxydationsvorgängen beruht⁵⁾, und daß das durch oxydative Eingriffe in Freiheit gesetzte Arsen in statu nascendi auf die Parasiten den zerstörenden Einfluß ausübt. Zugunsten unserer Ansicht spricht die vor kurzem von Nauss und Yorke⁶⁾ gemachte Beobachtung, daß die Trypanosomen Hämoglobin und Methylenblau lebhaft reduzieren⁷⁾. Nimmt man also mit Ehrlich an, daß das Atoxyl durch Reduktion aktiviert wird, so müßte man erwarten, daß Atoxyl in vitro auf die Parasiten wirken würde, dieses ist aber, wie Ehrlich⁸⁾ gezeigt hat, nicht der Fall.

Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

¹⁾ B. 44, 3092 [1911].

²⁾ Nierenstein, Ann. trop. med. and parasit. 2, 254 [1908].

³⁾ Breinl und Nierenstein, Ztschr. f. Immunitätsf. 1, 620 [1909] und Ann. trop. med. and parasit. 3, 395 [1909].

⁴⁾ B. 42, 27 [1909].

⁵⁾ Nierenstein, l. c.; Breinl und Nierenstein, l. c.; Nierenstein, Ztschr. f. Immunitätsf. 2, 453 [1909].

⁶⁾ Ann. trop. med. and parasit. 5, 199 [1911].

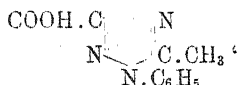
⁷⁾ Hierauf hat auch Dr. Bagshawe (Bulletin Sleeping Sickness Bureau 3, 412 [1911]) hingewiesen.

⁸⁾ l. c.

476. Eug. Bamberger: Berichtigung einer älteren Angabe über Phenyl-methyl-triazol.

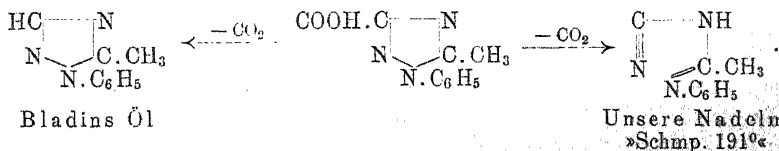
(Eingegangen am 18. November 1911.)

In einer vor 18 Jahren erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich mit de Gruyter unter anderem mitgeteilt, daß 1-Phenyl-5-methyl-triazol-3-carbonsäure,



beim Erhitzen in Kohlendioxyd und das entsprechende Phenyl-methyl-triazol vom Schmp. 191° zerfällt, während Bladin²⁾ bei Decarboxylierung der gleichen, auf andere Weise von ihm dargestellten Säure das Phenyl-methyl-triazol als Öl erhalten hatte. *Wie ich schon früher ausdrücklich angab³⁾, wurde die Decarboxylierung der Phenyl-methyl-triazol-carbonsäure »von Hrn. de Gruyter in München ausgeführt, als ich bereits nach Zürich übergesiedelt war«.*

Der Widerspruch ist soeben in einer vortrefflichen Arbeit von G. Pellizarri⁴⁾ in befriedigender Weise gelöst worden. Der Irrtum liegt nicht auf seiten Bladins, sondern auf der de Gruyters. Pellizarri stellte fest, daß beim Erhitzen jener Säure sowohl das Bladinsche Öl, als unsere Substanz vom Schmp. 191°⁵⁾ entsteht; Bladin hat diese, de Gruyter hat sein Öl übersehen. Das Öl ist das normale Decarboxylierungs-Produkt, das zu erwartende 1-Phenyl-5-methyl-triazol, der von uns erhaltene Körper aber ein Isomeres, das Pellizarri als Cyan-phenyl-acetamidin, $\text{CH}_3.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.CN} \end{smallmatrix}$ erkannt⁶⁾ hat,



Als mildernder Umstand darf vielleicht erwähnt werden, daß de Gruyter seinerzeit 2 g, Pellizarri aber bei seinem jetzigen Kontrollversuch 88 g Phenyl-triazolcarbonsäure verwendet hat; die Menge der damals rein isolierten Nadeln »Schmp. 191°« hatte nur 0.065 g betragen⁷⁾.

¹⁾ B. 26, 2385 [1893].

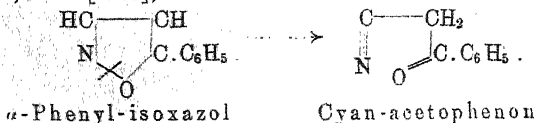
²⁾ B. 18, 1548 [1885].

³⁾ J. pr. [2] 64, 239, Note 1 [1901].

⁴⁾ G. 41 (parte II) [1911].

⁵⁾ Nach Pellizarri 193°. Unsere Schmelzangabe war vermutlich unkorrigiert.

⁶⁾ Diese Ringspaltung entspricht der Claisenschen Spaltung von α-Isoxazolen (B. 36, 3664 [1903]):



⁷⁾ de Gruyters Dissertation München 1893, S. 70.

Nach Klarlegung dieser Verhältnisse hätten wir keine Veranlassung, darauf zurück zu kommen, wenn nicht ein Widerspruch geblieben wäre: nach Pellizarri ist Cyan-phenyl-acetamidin eine Säure, daher löslich in Laugen und durch Säuren wieder fällbar — nach uns ist derselbe Körper (Schmp. 191°) eine Base, die »in verdünnten Säuren leicht löslich ist und durch Alkalien (ölig) wieder abgeschieden wird.«

Glücklicherweise hatten wir von den im Jahre 1893 dargestellten 0.065 g, von denen die Hauptmenge zu einer Stickstoffbestimmung Verwendung gefunden hatte, noch soviel übrig, um gleich nach Erscheinen der Arbeit von Pellizarri feststellen zu können, daß auch unser Präparat — ganz wie das seinige — leicht von verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure (nicht ölig, sondern in weißen Nadeln) wieder gefällt wird, also keine Base, sondern eine Säure ist.

Unsere frühere Bemerkung über die »Base vom Schmp. 191°« bezieht sich gar nicht auf das Decarboxylierungs-Produkt der Phenyl-methyl-triazol-carbonsäure, so dern auf irgendeine andere Substanz, die Hrn. de Gruyter versehentlich — offenbar infolge einer Verwechslung — in die Hände geraten war.

Unsere irrthümliche, kaum mehr als zwei Zeilen füllende Angabe ist für das eigentliche Thema jener Abhandlung von untergeordneter Bedeutung; ihr Inhalt bleibt im übrigen unberührt.

LEONARD PARKER KINNICUTT.

1854—1911.

Am 6. Februar dieses Jahres starb in seiner Vaterstadt Worcester in Massachusetts Leonard Parker Kinnicutt, seit dem Jahre 1878 bis zu seinem Tode Mitglied unserer Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Kinnicutt war am 22. Mai 1854 geboren, der Name »Parker« ist der Familienname seiner Mutter. Er besuchte die besten Schulen seiner Vaterstadt und trat dann in das Massachusetts Institute of Technology in Boston ein, das er 1875 mit dem Grad des »bachelor of science« verließ. Zur Fortsetzung seiner Studien in Chemie, zu der er sich besonders hingezogen fühlte, ging er wie viele seiner Landsleute nach Deutschland und zwar zunächst nach Heidelberg. Im Sommersemester 1875 und den beiden folgenden Semestern arbeitete er bei Bunsen. Zu seinen Freunden aus damaliger Zeit gehörten vor allen der Engländer Treadwell, der Schotte Francis R. Japp und Walter Hempel.

Im Wintersemester 1876/77 kann Kinnicutt nach Bonn, um sich unter August Kekulé in der organischen Chemie auszubilden. Der glänzende Vortrag des berühmten Meisters, seine weltgewandte Art im persönlichen Verkehr mit seinen Schülern nahmen Kinnicutt ganz gefangen. In dieser Zeit lernte ich, damals Vorlesungsassistent bei Kekulé, Kinnicutt kennen und gewann in ihm einen treuen Freund fürs Leben. Seine fröhliche Art, verbunden mit schneller Auffassungsgabe, sein schalkhaftes mutwilliges Auge, sein offenes, zutrauliches Auftreten erwarben ihm ebenso die Zuneigung seiner Lehrer, wie die Freundschaft seiner Kommilitonen. Zu seinem Bonner Freundeskreis gehörten meiner Erinnerung nach u. a. die Amerikaner Graham und Fletcher, die Engländer Bedson, Gossmann, Shadwell, die Deutschen Richard Laiblin und der geistreiche, bereits vor einigen Jahren verstorbene Ferdinand Kopfer.

Seine ersten wissenschaftlichen Arbeiten führte er mit mir aus. Sie betrafen die Phenyl-glycerinsäure oder Stycerinsäure¹⁾, die wir damals entdeckten, und die Addition von Bromwasserstoff mittels einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig²⁾.

Kinnicutt reichte die Untersuchung über die Phenyl-glycerinsäure, die von ihm analytisch auf das Sorgfältigste durchgearbeitet war, der philosophischen Fakultät der Universität Göttingen als Inaugural-Dissertation ein. Allein Familienverhältnisse nötigten ihn zur raschen Heimkehr, und so blieb seine Absicht, den Göttinger philosophischen Doktorgrad zu erwerben, unausgeführt.

Im Frühjahr 1879 nach Amerika zurückgekehrt, studierte Kinnicutt zunächst ein Jahr an der John Hopkins Universität unter Ira Remsen. Dann ging er nach Harvard, um dort 1882 den Grad eines Sc. D. zu erwerben. Auch war er dort bereits als Lehrer der quantitativen Analyse tätig.

1883 bekam Kinnicutt die Stellung eines sog. Assistant-Professor der Chemie an der Technischen Hochschule seiner Vaterstadt, an der er 1886 eine ordentliche Professur erhielt, um 1892 zum Direktor der chemischen Abteilung ernannt zu werden, eine Stellung, die er bis wenige Monate vor seinem Tode innehatte.

Im Sommer 1885 vermählte sich Kinnicutt mit Lorissa Clarke, einer Tochter von Dr. Henry Clarke, die ihm schon im Januar 1892 der Tod entriß. Sechs Jahre später schloß Kinnicutt eine zweite Ehe mit Fanny A. Clarke, einer nahen Verwandten seiner ersten Gattin. Sie wurde ihm eine verständnisvolle Mitarbeiterin bei seinen Studien und pflegte ihn aufopfernd in seiner letzten Krankheit.

Seine rein wissenschaftlichen Arbeiten führte Kinnicutt nach seiner Rückkehr aus Deutschland einige Jahre hindurch fort. Im Anschluß an seine Bonner Untersuchungen arbeitete er teils allein³⁾, teils unterstützt von Geo M. Palmer⁴⁾ über die Phenyl-tribrom-propionsäure. Außerdem veröffentlichte er folgende Mitteilungen: »Eine indirekte Bestimmung von Chlor und Brom durch Elektrolyse⁵⁾«; »Eine Modifikation von Noacks Methode, Kohlenoxyd darzustellen⁶⁾«; »Analyse eines Meteoreisens von Little Miami Valley⁷⁾«; im Verein mit J. U. Nef »Die volumetrische Bestimmung von gebundener salpetriger Säure⁸⁾«; mit R. C. Sweetser »Bemerkungen über Schulzes Verfahren der quantitativen Bestimmung der Halogene in aromatischen

¹⁾ B. 11, 1219 [1878]; 12, 587 [1879]. ²⁾ B. 11, 1221 [1878].

³⁾ Am. 4, 25 [1882]. ⁴⁾ Am. 5, 383 [1884]. ⁵⁾ Am. 4, 22 [1882].

⁶⁾ Am. 5, 43 [1883]. ⁷⁾ Sill. Am. Journ. [3] 27, 497 [1884].

⁸⁾ Am. 5, 388 [1884].

Verbindungen¹⁾; mit George Duning Moore »Die Einwirkung von Silbernitrat auf den Äthylester der Phenyl-dibrom-propionsäure²⁾«; mit G. R. Sanford »Die jodometrische Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenmonoxyd³⁾«.

Bei Kinnicutt's Stellung an einer technischen Hochschule konnte es nicht ausbleiben, daß die rein wissenschaftlichen Aufgaben bald durch technische Probleme verdrängt wurden. Vor allem war es die Frage, die Abwässer der Städte zu beseitigen und für die Flußläufe unschädlich zu machen, die ihn allmählich immer mehr fesselte und ihn zu vielfachen Studienreisen nicht nur in Nordamerika, sondern auch in Europa, besonders in England und Deutschland, veranlaßte. Nach wenigen Jahren galt er in diesen für die öffentliche Gesundheitspflege so wichtigen Fragen als eine der ersten Autoritäten Nordamerikas.

Lichtvolle Vorträge: »Sewage and sewage disposal, with a description of the sewage works at Worcester, Mass.«, gehalten am 15. Oktober 1890 vor einer Versammlung von Fachmännern in Worcester; »The present status of the sewage problem in England«, gehalten am 19. März 1902 in Boston vor der »Boston Society of Civil Engineers«; »The prevention of the pollution of streams by modern methods of sewage treatment«, gehalten am 3. Juli 1902 in Pittsburg in der American Association for the Advancement of Science beweisen, wie völlig Kinnicutt dieses ebenso schwierige wie bedeutungsvolle Gebiet kritisch beherrschte.

Zusammen mit Harrison P. Eddy veröffentlichte Kinnicutt 1901 und 1902 in dem dritten und vierten »Annual Report of the Connecticut Sewerage Commission« eine ausgezeichnete Experimentalarbeit unter dem Titel: »The action of the septic tank on acid iron sewage.«

Von da an beschäftigte sich Kinnicutt in immer wachsendem Maße mit der öffentlichen Gesundheitspflege der Städte, mit ihren Abwässer-Anlagen, mit der Reinhaltung der Wasserläufe und der Luft.

Die Summe seiner Erfahrungen auf diesem Gebiete legte Kinnicutt in einem mustergültigen, kurz vor seinem Tode erschienenen Werke nieder: »Sewage disposal«, das 1910 in New York bei John Wiley & Sons, sowie in London bei Chapman & Hall, Limited, erschien, bei dessen Abfassung ihn sein Kollege C. E. A. Winslow, Assistent-Professor für Biologie in ihrer Anwendung auf öffentliche Gesundheitspflege, und R. Winthrop Pratt, Chef-Ingenieur des Gesundheits-

¹⁾ Am. 6, 415 [1885].

²⁾ Am. 13, 204 [1891].

³⁾ Am. Soc. 22, 14 [1900].

amtes von Ohio, unterstützten. In der Tat stellt die Beseitigung der Abwässer der Städte keineswegs nur chemische, sondern auch biologische und maschinelle Aufgaben, wie das in den Berufen der Gelehrten und Praktiker zum Ausdruck kommt, mit denen sich Kinnicutt zur Herausgabe des Buches »Sewage disposal« vereinigte, das die weiteste Verbreitung verdient.

Wie hoch Kinnicutt bei seinen amerikanischen Fachgenossen in Ansehen stand, erhellt daraus, daß er zum Präsidenten der Sektion für Hygiene auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie ausersehen war, der 1912 in Washington und New York abgehalten werden soll.

Das chemische Institut in Worcester, Mass., dem Leonard Parker Kinnicutt seine ungewöhnliche Arbeitskraft 27 Jahre hindurch mit unermüdlicher Pflichttreue widmete, verlor in ihm einen hervorragenden Lehrer. Seine Schüler betrauern in ihm einen väterlichen Freund, streng in seinen Anforderungen, gerecht in seinem Urteil, im stillen ein stets hilfsbereiter Helfer dem strebsamen armen Studenten, fröhlich mit Fröhlichen. Kinnicutts Anhänglichkeit an seine Freunde war unbegrenzt. Der glückliche Ausdruck seines Gesichtes bei einem Wiedersehen nach langjähriger Abwesenheit von Deutschland ist mir unvergeßlich. Er war ein Mensch von tiefem Gemüt und vornehmer Denkart, ein Gentleman im wahren Sinne des Wortes.

Richard Anschütz.

Sitzung vom 11. Dezember 1911.

Vorsitzender: Hr. W. Will, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende hält darauf folgende Ansprache:

Seit unserer letzten Zusammenkunft ist einer der Führer der deutschen chemischen Industrie abgerufen worden. Der Geheime Kommerzienrat Dr.

HEINRICH V. BRUNCK,

Vorsitzender des Aufsichtsrats der Badischen Anilin- und Sodafabrik, ist in der Nacht vom 4. auf den 5. Dezember zu Ludwigshafen im Alter von 64 Jahren infolge einer Lungenentzündung nach kurzer Krankheit verschieden.

Die technischen Erfolge seiner Arbeit wie seine persönlichen Eigenschaften haben ihm die Anerkennung und Zuneigung der Fachgenossen in reichem Maße erworben, und viele sind hier unter Ihnen, die in dem Heimgegangenen einen lieben, treuen Freund verloren haben.

Bruncks Bedeutung liegt nicht auf rein wissenschaftlichem Gebiete. Wir verdanken ihm eine Reihe experimenteller Untersuchungen, unter denen wohl die in den »Berichten« veröffentlichten Arbeiten über das Alizarinblau aus den Jahren 1878 und 1882 die bekanntesten sind. Seine große Lebensarbeit hat er als Direktor der Badischen Anilin- und Sodafabrik seit 1879 geleistet. In dieser Stellung hat er es verstanden, die in dem umfangreichen Unternehmen vereinigten materiellen und geistigen Kräfte in Bahnen zu lenken, auf welchen die weit über die Grenzen der Fabrik hinaus fühlbaren Errungenschaften erzielt wurden, die mit den großen Aufschwung unserer Industrie im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts bedingt haben. Wer sich an einem Beispiel über das Arbeitsfeld Bruncks unterrichten will, der sollte den Vortrag lesen, den er am 20. Oktober 1900 bei der festlichen Übergabe des Hauses, in dem wir heute tagen, vor unserer Gesellschaft gehalten hat. Es lag damals nahe, daß bei der Einweihung des Heims, das vorwiegend Vertreter der Industrie der Pflege der chemischen Wissenschaft schufen, ein Rückblick erfolgte

auf die wohl bedeutendste gemeinsame Schöpfung von Wissenschaft und Industrie, die Herstellung von Indigo aus Teerdestillationsprodukten. Nachdem Adolf von Baeyer uns noch einmal den so wechselvollen und reich mit chemischen Entdeckungen geschmückten Weg seiner Indigo-Synthesen geführt hatte, zeigte Brunck, wie auf Grund dieser Laboratoriumserfolge in 20-jährigem Ringen aus den Darstellungsmethoden die technischen Verfahren entwickelt wurden, welche den ältesten und wichtigsten natürlichen Farbstoff vollständig durch das aus dem Teer gewonnene Produkt vom Markte verdrängten. Ich habe heute Bruncks Rede noch einmal durchblättert, und wie damals so hat auch jetzt wieder die knappe, packende Schilderung der großen Leistung mich aufs lebhafteste gefesselt. Man erfährt, wie der Erfolg der Gräbe-Liebermannschen Alizarin-Synthese den Mut gab, die des Indigos zu versuchen, wie die mannigfaltigen Methoden geprüft, vervollkommenet und zu technischen Verfahren ausgestaltet wurden. Die Unzulänglichkeit der Toluolmengen, des Rohmaterials, auf welches die zuerst vorliegenden Indigo-Synthesen angewiesen waren, hemmte anfangs die Massenfabrikation. Als aber dann der Weg von der Phthalsäure über die Anthranilsäure zum Indigo gefunden wurde und damit im Naphthalin ein mehr als ausreichendes, billiges Rohmaterial gegeben war, gewann Brunck die feste Zuversicht in das Gelingen der großen Aufgabe, deren Förderung er nun mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln in die Hand nahm. Aber welche Schwierigkeiten waren auch dann noch bis zur endgültigen Lösung des Problems zu überwinden. Ein neuer Weg zur billigen Oxydation großer Naphthalinmengen mußte geschaffen werden. Nachdem dieser in der Oxydation mit hochkonzentrierter Schwefelsäure gefunden war, mußte die Beschaffung dieser hochkonzentrierten Säure und ihre Rückbildung ermöglicht werden. Diese Aufgabe löste das ebenfalls in der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgearbeitete Kontaktverfahren von Knietzsch. Für die Chlorierung der großen Essigsäuremengen zur Monochloressigsäure war billiges, ausreichend reines Chlor erforderlich. Hier mußte das Griesheimer elektrolytische Verfahren eintreten. Schon dieser flüchtige Hinweis zeigt, welche Energie und welcher weiten Blick der Mann haben mußte, der die Verantwortung für das Wagnis der Einführung des künstlichen Indigos übernehmen und diese Aufgabe siegreich durchführen konnte. Und dabei könnte man doch noch an so manche großen Arbeiten erinnern, an welchen Brunck beteiligt war, wie z. B. die Herstellung der Salpetersäure aus Luft und andere. Auch darauf ist hinzuweisen, welches warmes Herz Brunck für die Beamten und Arbeiter bei den sozialen Aufgaben, die dem Direktor einer so großen Fabrik zustehen, jederzeit bewiesen hat.

All das in gebührender Weise zu schildern, muß eingehenderer Würdigung vorbehalten bleiben.

Brunck war Ehrenmitglied des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes und des Vereins deutscher Chemiker. In unserer Gesellschaft hat er im Jahre 1887, 1900 und 1901 als auswärtiges Vorstandsmitglied gewirkt. Er gehörte zu den Förderern der Beilsteinherausgabe, den Donatoren des Hofmannhauses und hat bei jeder Gelegenheit sein Interesse für unsere Bestrebungen tatkräftig zum Ausdruck gebracht.

Der Witwe unseres Freundes und der Badischen Anilin- und Sodafabrik haben wir unser Beileid zum Ausdruck gebracht. Bei der Bestattungsfeier wurde die Deutsche Chemische Gesellschaft durch Hrn. C. Graebe vertreten, der einen Kranz auf der Bahre niederlegte. Wir werden dem Dahingeshiedenen ein ehrendes Andenken bewahren.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Die »Russische Chemische Gesellschaft« hat sich der »Internationalen Assoziation der Chemischen Gesellschaften« (vergl. B. 44, 1191, 1199, 1404, 1981, 2973 [1911]) angeschlossen und die folgenden Herren in den »Conseil« delegiert: Prof. Dr. P. J. Walden (Riga), Prof. N. S. Kurnakow (St. Petersburg) und Prof. Dr. L. A. Tschugaeff (St. Petersburg).

Am 6. Dezember d. J. veranstaltete der Verein der Deutschen Stärkezucker- und Sirup-Industrie zum 100-jährigen Jubiläum des Stärkezuckers eine Feier, bei welcher unsere Gesellschaft durch den Generalsekretär, Hrn. B. Lepsius, vertreten wurde.

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei die HHrn.:

Mintz, Patentanwalt, Berlin;	Grüter, Dr. R., Charlottenburg;
Wolff, Dr. A., Bielefeld;	Köbner, Dr. Ed., Mannheim-
Köhl, Privatdozent Dr. W., Saar-	Waldhof;
brücken;	Kohlhaus, Dr. W., Aschaff-
Doht, Dr. Rich., Pozsony;	burg.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Burgdori, Dr. C., Flers par	Hr. Mc Cutcheon, Th. P., Zü-
Croix;	rich I;
» Fritsch, Rich., Zürich I;	» Gutmann, Dr. S., Berlin;
» Zühl, Dr., Oranienburg;	» Strohmer, K. K. Reg.-Rat
» King, Victor L., Zürich IV.	Fr., Wien;

- | | |
|--|------------------------------------|
| Hr. Fränkl, Egon, Berlin; | Hr. Hilliger, Erwin, Greifswald; |
| » Junghans, Walter, Charlottenburg; | » Pohl, Paul, Greifswald; |
| » Klingenberg, K. Ludw., Charlottenburg; | » Hahn, Otto, Greifswald; |
| » Vischer, Th., Charlottenburg; | » Hinterseber, Rob., Imst, Tirol; |
| » Chakravarti, D., Charlottenburg; | » Murawski, Dr. W., Greifswald; |
| » Sane, Dr. S. M., Charlottenburg; | » Böcker, Dr. Erich, Leipzig; |
| » Kertess, Paul, Charlottenburg; | Frh. Fürst, Rosa, Zürich; |
| » Wagner, Hans, Kiel; | Hr. Wilhelm, A., Karlsruhe; |
| » Stadler, Georg, Kiel; | » Stürmer, E., Karlsruhe; |
| » Hagedorn, Max, Kiel; | » Krank, H., Karlsruhe; |
| » Berger, H., Kiel; | » Meyer, W. A., Karlsruhe; |
| » Materne, Rich., Kiel; | » Dziechcinsky, S. von, Karlsruhe; |
| » Peters, Dr. G., Greifswald; | » Budkewicz, Dr. E. von, Charkow. |

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

- | | |
|--|---|
| Hr. Sidelsson, S., Riedlingerstr. 41, | Darmstadt |
| » Fresenius, G., Taunusstr. 12, | } (durch L. Wöhler und J. d'Ans); |
| » Foulon, A., Roßdörferstr. 84, | |
| » André, Emile, Hospital Beaujon, 208 Faubourg St. Honori, Paris (durch C. Moureu und A. Valeur); | |
| » Groh, Fr., Waitzstr. 8, Charlottenburg (durch Fr. Fischer und R. Lepsius); | |
| » Windisch, E., Marquardenstr. 7, Erlangen (durch C. Paal und H. Apitzsch); | |
| » Pflücke, M., Charlottenstr. 2, Nowawes (durch H. Leuchs und R. Pschorr); | |
| » Blum, E., Landhausstr. 35, Wilmersdorf | } (durch C. Liebermann und H. Simonis); |
| » Kardos, M., Dahlmannstr. 30, Charlottenburg | |
| » Perci, E., Grolmannstr. 14, Charlottenburg | |
| » Haas, Dr. Fr., Saargemünderstr. 1, Straßburg i. E. (durch F. Strauß und J. Thiele); | |
| Frh. Michel, Dr. Elise, Königin-Augusta-Str. 21 III, Berlin W. (durch P. Jacobson und M. K. Hoffmann); | |
| Hr. Volk, Dr. H., Münzstr. 19, Münster i. W. (durch H. Salkowski und B. Lepsius); | |

- Hr. Schmidt, Dr. Maximilian, Techn. Hochschule, Dresden-A.
(durch H. Bucherer und R. Möhlau);
- » Wozasek, Dr., Postfach 50, Sebenico, Österreich (durch W. Markwald und H. v. Wartenberg);
 - » Pellini, Prof. Dr. G., Universität, Cagliari (durch G. Bruni und L. Francesconi);
 - » Thal, Alexander, Victor-Scheffel-Str. 4,
 - » Dorf Müller, Dr. Gustav, Prielmayer-straÙe 20, München (durch O. Dimroth und E. Uhlfelder);
 - » Müller, Karl, Neureutherstr. 29,
 - » Kling, André, Laborat. Municipal Préfecture de Police, Paris (durch A. Haller und P. Jacobson);
 - » Corell, M., Grolmannstr. 18, Charlottenburg (durch L. Spiegel und H. Leuchs);
 - » Smit, M., Zadelstraat 14, Utrecht (durch E. Cohen und H. Kruyt);
- Frau Zaleska-Mazurkiewicz, Sophie,
Zyblikiewiczstr. 14, Krakau (Galizien) (durch A. Bistrzycki und Th. Estreicher);
- Hr. Vagliasindi de Baroni del Castello, Cav. R., Randazzo (Sicilien)
- » Loewe, B., Flensburgerstr. 1, Berlin (durch O. Hahn und E. Tiede);
 - » Zappner, Reinh., Steinmetzstr. 26, Berlin
 - » Cammerer, Dr. B., Turmstr. 38, Berlin
 - » Skinder, W., Schillerstr. 128, Charlottenburg (durch A. Stähler und E. Tiede).
 - » Schultze, K., Schillerstr. 120, Charlottenburg

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 34. Für 1909. Heft 6. Braunschweig 1911.
- 773. Ehrlich, F., Über die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Samml. chem. und chem.-techn. Votr. (Ahrens-Herz). Bd. XVII, Heft 9. Stuttgart 1911.
- 773. Angeli, A., Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Deutsch von W. Roth. Samml. chem. und chem.-techn. Votr. (Ahrens-Herz). Bd. XVII, Heft 9. Stuttgart 1911.
- 2068. Autenrieth, W., Die Chemie des Harns. Tübingen 1911.
- 2069. Sansone, A., Kompendium der Färberei-Chemie auf wissenschaftlicher und praktischer Grundlage. Wien und Leipzig 1912.

2070. Delehayé, H., Huiles Minérales. Paris und Liège 1911.
 2071. Calvet, M. L., Alcools. Paris und Liège 1911.
 2072. Méker, P., Soude Potasse-Sels. Paris und Liège 1911.
 2073. Jacomet, L., Matières Tannantes Cuirs. Paris und Liège 1911.
 2074. Lieben A., Abhandlungen und Notizen. Bd. 1 und 2.

Der Vorsitzende:

W. Will.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Mitteilungen.

477. L. Blum und Max Koppel: Über die Bildung von Methyl-propyl-keton aus Diäthyl-essigsäure im tierischen Organismus.

(Eingegangen am 29. November 1911.)

Bei der Fortsetzung der Versuche über den Abbau von Fettsäuren im Tierkörper wurde auch die Diäthyl-essigsäure geprüft. Das Verhalten dieser Säure ist bisher von Baer und Blum¹⁾, sowie von Embden und Wirth²⁾ untersucht worden. Baer und Blum fanden, daß nach Verfütterung von Diäthylelessigsäure bei schwerer Diabetik im Urin eine Vermehrung der jodoformgebenden flüchtigen Substanz und der Linksdrehung zu beobachten war. Embden und Wirth konnten in Übereinstimmung damit bei der Durchblutung der Leber mit Diäthylelessigsäure die Entstehung von Keton feststellen. Die genannten Autoren haben infolgedessen eine Bildung von »Aceton-Körpern« (Acetessigsäure und *l*-β-Oxybuttersäure) aus Diäthylelessigsäure angenommen.

In unseren Versuchen konnten wir dies nicht bestätigen. Wir injizierten Hunden, die 24 Stunden gehungert hatten, 11.6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Diäthylelessigsäure, mit NaHCO₃ neutralisiert, in wäßriger Lösung subcutan. Der am Versuchstage entleerte Urin enthielt reichlich Keton, das jedoch nicht Aceton, sondern Methyl-propyl-keton war. Die aus dem Harn dargestellte *p*-Nitrophenylhydrazin-Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 96–106°, während aus Diabetikerharn oder aus Aceton sofort das Aceton-nitrophenylhydrazon vom richtigen Schmelzpunkt (148°) erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt der aus dem Hundeurin dargestellten Verbindung wurde

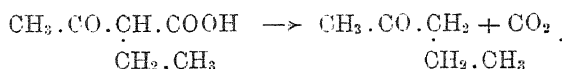
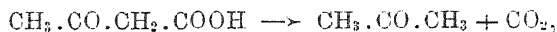
¹⁾ A. Pth. 55 u. 56 [1906].

²⁾ Bio. Z. 27 [1910].

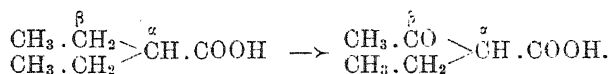
durch Zusatz anderer Hydrazone (von Aceton, Methyl-äthyl-keton, Diäthyl-keton, Propionaldehyd) noch weiter, auf 80–90°, erniedrigt, während er beim Mischen oder Zusammenkrystallisieren mit dem *p*-Nitrophenylhydrazon des Methyl-propyl-ketons auf 108° stieg. Der Schmelzpunkt des letztgenannten Hydrazons wurde bei präparativer Darstellung zu 109° (unkorr.) gefunden. Danach handelt es sich in unseren Versuchen tatsächlich um Methyl-propyl-keton¹⁾.

Da weder Baer und Blum, noch Embden in ihren oben erwähnten Versuchen diesen Identitätsnachweis erbracht haben, so muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß auch dort das Methyl-propylketon und nicht Aceton vorgelegen hat.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Methylpropylketon von primär gebildeter α -Äthylacetessigsäure her stammt, wie das Aceton aus der Acetessigsäure hervorgeht:



Dieser Befund erscheint uns für die Theorie der β -Oxydation der Fettsäuren im Tierkörper von Bedeutung. Den einzigen direkten Beweis für die Richtigkeit dieser Theorie bei aliphatischen Säuren bildete bisher die Feststellung, daß Buttersäure in Acetessigsäure bzw. β -Oxybuttersäure übergeht. Da aber die Aceton-Körper aus vielen Substanzen, ja vielleicht ganz normalerweise in größeren Mengen im intermediären Stoffwechsel entstehen, so sind diese Befunde nicht eindeutig. Anders bei der Diäthyl-essigsäure. Ihr Kohlenstoffskelett kommt, soviel wir wissen, im tierischen Organismus nicht vor; wenn es also in Form der α -Äthylacetessigsäure im Harn erscheint, so ist kein Zweifel, daß die Diäthylessigsäure (α -Äthylbuttersäure) im Hundeorganismus zu α -Äthylacetessigsäure oxydiert wird.



Die Oxydation erfolgt also selbst bei Anwesenheit eines tertiären α -Kohlenstoffatoms am β -Kohlenstoffatom. Dabei kann von einem »paarigen Abbau« nicht die Rede sein, da ein Abbau ja noch gar nicht stattgefunden hat und wir die in β -Stellung anoxydierte Kohlenstoffkette noch vor uns haben. Damit ist die Richtigkeit der Theorie der Oxydation am β -Kohlenstoff-Atom in unserem Falle erwiesen.

¹⁾ Über diese Methode des Identitätsnachweises s. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2. Aufl.

Des weiteren geht aus den Versuchen hervor, daß aus den Durchblutungs-Versuchen, soweit in ihnen das Aceton nicht identifiziert wurde, nur so viel geschlossen werden darf, daß aus den verwendeten Säuren in der Leber andere entstehen, die sehr leicht Keton abspalten; dies sind bekanntlich die β -Ketonsäuren vom Typus $R_1.CO.CH.CO.OH$, wo R_2 im allgemeinen = H sein wird.

In rein methodischer Richtung möchten wir noch hervorheben, daß die Bestimmung des Acetons neben anderen Ketonen erhebliche, wenn nicht unüberwindliche Schwierigkeiten bietet. Die qualitativen Aceton-Proben (Nitroprussidnatrium-, Jodlauge-, Salicylaldehyd-, o-Nitrobenzaldehyd-Probe) sind allen Ketonen mit der Gruppe $CH_3.CO$ eigen; die Identitätsnachweise (Nitrophenylhydrazon, Benzal-Verbindung) sind so gut wie unbrauchbar, da die entstehenden Verbindungen einander außerordentlich ähnlich sind und man sie nicht durch Krystallisieren trennen kann.

Nach Injektion von Methyl-äthyl-essigsäure (α -Methylbuttersäure) wurde Aceton erhalten (vergl. Baer und Blum).

Mit der weiteren Untersuchung der übrigen, aus Diäthylessigsäure und verwandten Säuren entstehenden Substanzen sind wir beschäftigt.

Straßburg, Laborat. der medizinischen Klinik der Universität.

478. L. Benda: Über die 4-Amino-3-oxy-phenyl-1-arsinsäure und deren Reduktionsprodukte¹⁾.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 30. November 1911.)

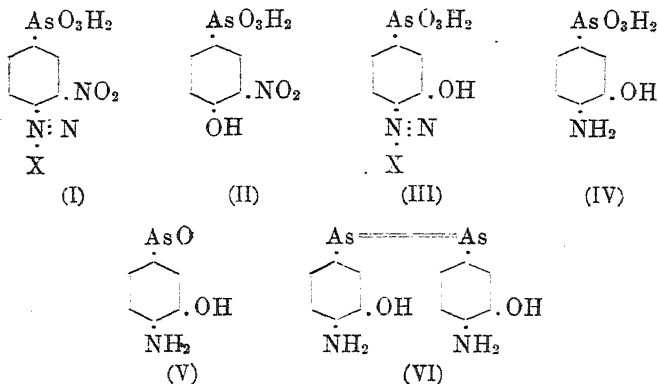
Die o-Nitro-arsanilsäure, $(AsO_3H_2:NO_2:NH_2:1:3:4)^{2)}$, läßt sich in normaler Weise diazotieren. Die Diazo-Verbindung (I) gibt mit R-Salz in sodaalkalischer Lösung eine rote, mit Resorcin eine orangegelbe Färbung. Bei dem Versuche, die Diazo-Verbindung durch »Verkochen« in die Nitrooxyphenyl-arsinsäure (II) überzuführen, wird der Arsensäure-Rest abgespalten. Es macht sich hier also ein lockernder Einfluß der Nitro-Gruppe auf die (*meta*-ständige!) AsO_3H_2 -

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Patenten bzw. Patentanmeldungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst, niedergelegt.

²⁾ B. 44, 3092 [1911] (A. Bertheim).

Gruppe geltend; denn die (nicht nitrierte) Diazo-arsanilsäure kann glatt zur *p*-Oxyphenyl-arsinsäure verkocht werden¹⁾.

Durch Einwirkung von mineralsäurebindenden Mitteln auf die saure Diazo-Lösung (I) entsteht durch Austausch der Nitro-Gruppe gegen Hydroxyl eine neue, mit R-Salz nur noch träge in ganz konzentrierter Lösung (und zwar violett) kuppelnde, arsenhaltige Diazo-Verbindung (III), die nun mit Resorcin eine kräftige rote Färbung gibt. Unter diesen Verhältnissen ist es also umgekehrt der Arsen-säure-Rest, der seinerseits lockernd auf die Nitro-Gruppe wirkt²⁾. Es gelang, diejenigen Versuchsbedingungen aufzufinden, unter denen ein erheblicher Teil der ursprünglichen Diazo-Verbindung (I) in die neue Diazo-Verbindung (III) übergeht, ohne daß dabei Arsen abgespalten wird. Mit gut kuppelnden Azofarbstoff-Komponenten läßt sich letztere zu Farbstoffen vereinigen, die durch Reduktion, je nach den Bedingungen, in die 4-Amino-3-oxy-phenyl-arsinsäure (IV) bzw. das 4,4'-Diamino-3,3'-dioxy-arsenobenzol (VI) übergehen. Dieses entsteht auch durch weitere Reduktion der Amino-oxy-phenyl-arsinsäure selbst (IV), wobei 4-Amino-3-oxy-phenyl-arsenoxyd (V) als Zwischenprodukt auftreten kann.



Über die therapeutischen Eigenschaften dieser Verbindungen, die auf Veranlassung von Exzellenz Ehrlich hergestellt worden sind, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Darstellung der Diazo-Verbindung III und Kupplung mit 2-Naphthol.

130 g Nitro-arsanilsäure werden in 400 ccm doppeltnormaler Soda gelöst und mit 500 ccm $\frac{1}{1}$ -Nitrit-Lösung gemischt. Die Lösung fließt dann bei gewöhnlicher Temperatur in 2550 ccm doppeltnormaler

¹⁾ B. 41, 1853 [1908] (A. Berthelm).

²⁾ Vergl. D. R. P. 138268.

Schwefelsäure. Nach erfolgter Diazotierung rührt man 1400 g krystallisiertes Natriumacetat ein und hält das Gemisch bei 18° so lange, bis eine Probe mit R-Salz nicht mehr kuppelt. Nun läßt man die braun gefärbte Flüssigkeit in eine Lösung von 80 g β -Naphthol, 556 ccm 10-n. Natronlauge, 500 g Soda und 2900 ccm Wasser einlaufen. Man rührt bei 20—25° etwa 2 Stunden lang. Der entstandene Farbstoff scheidet sich zum größten Teil in kupferglänzenden Krystallen aus. Der Rest kann aus der Lösung durch Neutralisieren mit Salzsäure und Aussalzen mit Natriumchlorid gewonnen werden. Man saugt ab und reinigt ihn, indem man die Paste in 3 l kochendem Wasser löst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Die freie Farbstoffsäure fällt in roten Flocken aus; man kocht auf, saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und kocht nochmals mit 3 l Wasser aus, filtriert, preßt und trocknet.

Reduktion des Farbstoffs zur Arsinsäure.

a) Mit Natriumhydrosulfit. 160 g Farbstoff werden in 2400 ccm Wasser und 320 ccm 10-n. Natronlauge bei 60° gelöst. Die Lösung wird dann auf 25° abgekühlt und mit 320 g »Natriumhydrosulfit konz.« unter Rühren versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 38—40°, und es tritt Entfärbung ein. Man kühlt auf +10° ab und entfernt das z. T. ausgefallene 1-Amino-2-naphthol durch Filtration. Das Filtrat übersättigt man mit Kohlensäure, um den Rest des Amino-naphthols zur Ausscheidung zu bringen. Nach abermaligem Filtrieren leitet man in das klare, hellgelbliche Filtrat einen Luftstrom, bis alles Hydrosulfit zersetzt ist (eine Probe der Lösung darf in der Kälte Indigocarmin nicht verändern). Man dampft dann auf ein Volumen von 200 ccm ein und versetzt die Lösung bei 35° mit 250 ccm einer Schwefelsäure, die aus gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure von 66° Bé und Wasser bereitet wurde. Nach einigem Stehen saugt man von der als feines Krystallmehl abgeschiedenen Amino-oxy-arsinsäure ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisiert sie aus siedendem Wasser um.

Die 4-Amin-3-oxy-phenyl-1-arsinsäure ist in kaltem Wasser und Alkohol nur schwer löslich, in Alkalien, Alkalicarbonat, Ammoniak, Natriumacetat, ebenso in verdünnten, überschüssigen Mineralsäuren löst sie sich leicht, in Äther ist sie unlöslich. Ihre Diazo-Verbindung ist citronengelb und gibt mit Resorcin in Soda-Lösung eine rote Färbung.

0.4538 g Sbst.: 0.3032 g As_2S_5 . — 3.000 g Sbst. verbrauchen 126.5 ccm $\frac{N}{10}$ -Nitrit.

$C_6H_3O_4NAs$. Ber. As 32.19, NH_2 6.86.
Gef. » 32.29, » 6.75.

Das Natriumsalz scheidet sich in silberglänzenden Schuppen ab, wenn man seine konzentrierte, wäßrige Lösung (1 Äquivalent der freien Säure + 1 Äquivalent Soda oder Natronlauge) mit sehr viel Alkohol versetzt. Es enthält 5 Mol. Krystallwasser und ist in Wasser sehr leicht löslich.

3.000 g Sbst. brauchen 86 ccm $\frac{1}{10}$ -Nitrit. — 10.0 g Sbst. verloren bei 120° 2.70 g.

$C_6H_7O_4AsNa + 5aq.$ Ber. H_2O 26.1, NH_2 4.64.
Gef. » 27.0, » 4.58.

3.000 g Sbst. (bei 120° getr.) brauchen 113 ccm $\frac{1}{10}$ -Nitrit.

$C_6H_7O_4AsNa$. Ber. NH_2 6.27. Gef. NH_2 6.03.

Die alkalische Lösung gibt mit $NaOCl$ eine flaschengrüne, die saure Lösung eine schmutzige Färbung.

Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes das weiße, käsige Silbersalz, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Magnesiämischung gibt, mit der ammoniakalischen Lösung zusammengebracht, erst beim Erwärmen eine Fällung.

b) Mit Aluminium. 100 g Farbstoff werden mit 1500 g Wasser und 10 ccm 10-fachnormaler Natronlauge in Lösung gebracht und bei 40° mit 150 g Aluminium-Pulver verrührt. Nun werden weitere 50 ccm 10-fachnormaler Natronlauge hinzugefügt. Durch die Reaktionswärme steigt die Temperatur auf 60°, und es tritt vollständige Entfärbung ein. Man sättigt mit Kohlensäure, filtriert und dampft die Lösung bis fast zur Trockne ein, wobei sie sich dunkel färbt. Die weitere Aufarbeitung geschieht, wie oben beschrieben. Zweckmäßig setzt man beim Umkrystallisieren des Rohprodukts hier etwas Tierkohle zu.

Reduktion des Farbstoffs zum 4.4'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol.

100 g Farbstoff werden in 1.500 l Wasser, 100 ccm 10-fachnormaler Lauge und 500 ccm 2-fachnormalem Acetat gelöst und bei etwa 25° mit 500 g Natriumhydrosulfit (wasserfrei) versetzt. Man erwärmt auf 35—38°, wobei die Lösung entfärbt wird. Dann kühlt man auf +10° ab und entfernt das ausgefallene 1.2-Aminonaphthol durch Absaugen. Das Filtrat sättigt man mit Kohlensäure, um alles Aminonaphthol zu fällen. Nach dem Filtrieren wird die nun klare Lösung langsam auf 65—70° erwärmt. Sie trübt sich hierbei, und es scheiden sich allmählich gelbe Flocken ab. Nach etwa zwei Stunden werden diese gesammelt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung und Überführung in das wasserlösliche Chlorhydrat kann man die Verbindung in alkoholischer Salzsäure lösen und die filtrierte Lösung mit Äther fällen. Zweckmäßig werden diese Operationen unter Luftabschluß ausgeführt.

Das salzsaure 4.4'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzol ist ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das sich in Wasser leicht löst; aus dieser Lösung wird die freie Amino-Verbindung durch Soda oder Natriumacetat in gelben Flocken gefällt. Diese sind in Wasser kaum, dagegen leicht löslich in verdünnter Salzsäure, infolge des Vorhandenseins der beiden Hydroxyle auch in Alkalilauge. Ihr Charakter als Diaminoarseno-Verbindung tritt durch die gelbe Färbung, sowie durch die Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel (auch Luft) hervor. Als *o*-Aminophenol-Derivat liefert die Verbindung mit salpetriger Säure eine intensiv gelb gefärbte Diazo-Verbindung, die nur mit besonders leicht kuppelnden Komponenten reagiert; mit sodaalkalischer 1.8.4-Aminonaphtholsulfosäure gibt sie eine prächtig blaue Färbung. Im Gegensatz zu der ihr entsprechenden Arsinsäure läßt sich die Arseno-Verbindung mit Nitrit nicht scharf titrieren, da (selbst bei 0°) stets weit mehr salpetrige Säure (Oxydation des As:As-Restes) verbraucht wird, als die Theorie für 2NH₂-Gruppen verlangt¹⁾.

Durch Fällen der salzsauren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Glaubersalz erhält man das schwer lösliche Sulfat.

Analyse: Es wurde bestimmt a) der Gesamt-Schwefel, b) der ionisierte (SO₄) Schwefel.

Beide Analysen gaben annähernd den gleichen Prozentgehalt, ein Beweis, daß aus dem Natriumhydrosulfid weder chemisch noch mechanisch Schwefel zurückgehalten worden war.

0.2173 g Sb_{st}: 0.1047 g BaSO₄ (Gesamt-Schwefel)). — 0.2357 g Sb_{st}: 0.1113 g BaSO₄ (Sulfat-Schwefel).

C₁₂H₁₄O₆As₂N₂S. Ber. S 6.89. Gef. S 6.61, 6.48.

Zur Darstellung des 4.4'-Diamino-3.3'-dioxy-arsenobenzols kann man auch von der 4-Amino-3-oxy-phenyl-arsinsäure ausgehen, indem man sie nach einem der von Ehrlich und Bertheim²⁾ für die Darstellung von Arseno-Verbindungen angegebenen Verfahren der Reduktion unterwirft. Läßt man dabei zunächst ein schwaches Reduktionsmittel, wie schwellige Säure unter Zusatz von wenig Jodwasserstoffsäure³⁾, einwirken, so resultiert 4-Amino-3-oxy-phenyl-arsenoxyd, ein weißes Pulver, leicht löslich in Säuren und Alkalien; es konnte noch nicht in krystallisierte Form gebracht werden.

¹⁾ Auch die entsprechende Arsenoxyd-Verbindung ist mit Nitrit nicht titrierbar.

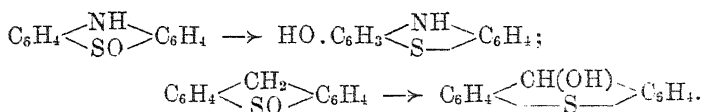
²⁾ B. 44, 1260—1267 [1911].

³⁾ Ehrlich und Bertheim, B. 43, 919 ff. [1910].

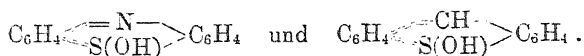
479. Thomas Percy Hilditch:
Intramolekulare Umlagerungen aliphatischer Sulfoxyde.

(Eingegangen am 15. November 1911.)

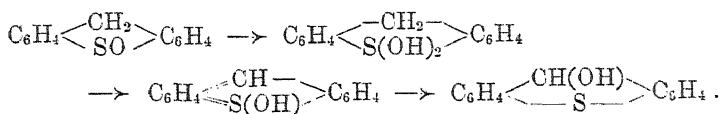
Es darf zurzeit als wohlbegründete Tatsache gelten, daß der Sauerstoff der Thionylgruppe in den *ortho*-Sulfoxyden des Diphenylamins¹⁾ und Diphenylmethans²⁾ sich leicht vom Schwefel ablöst und zu einem anderen Teil des Moleküls hinwandert; z. B.:



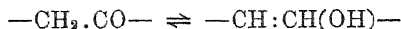
Der Mechanismus dieser Veränderungen besteht, wie sich zeigen ließ, in einer intermediären Bildung von Thioniumderivaten der Typen:



Die Entstehung dieser Thioniumverbindungen ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach am einfachsten und treffendsten durch die Annahme zu deuten, daß sich die Elemente des Wassers bzw. einer Halogenwasserstoffsäure zunächst an die Thionylgruppe anlagern und dann in anderer Weise wieder abspalten³⁾. Für den Fall des Diphenylmethan-*o*-sulfoxyds, auf welchen bereits oben Bezug genommen wurde, ließe sich demnach die gesamte Umlagerung in die folgende Kette von Einzelvorgängen zerlegen:



Die Ähnlichkeit zwischen der hier behandelten Veränderung und der Keto-Enol-Tautomerie:



tritt deutlich hervor, obwohl diese Ähnlichkeit etwas äußerlicher Art ist, da die Umwandlung des Thionyls in Thionium sich in Gegenwart

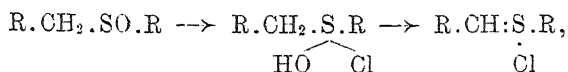
¹⁾ Barnett und Smiles, Soc. **95**, 1523 [1909]; **97**, 186 [1910]. — Page und Smiles, Soc. **97**, 1112 [1910]. — Brady und Smiles, Soc. **97**, 1559 [1910].

²⁾ Hilditch und Smiles, Soc. **99**, 145 [1911].

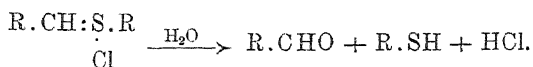
³⁾ cf. Hilditch und Smiles, l. c., S. 152.

von sauren Agenzien vollzieht, während die gewöhnliche Enolisation gerade durch Alkalien begünstigt wird.

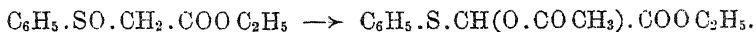
Es schien nun nicht ganz ohne Interesse zu sein, zu prüfen, wie sich gewisse aliphatische Sulfoxyde bei der Behandlung mit Reagenzien wie alkoholische Salzsäure verhalten würden. Unter Berücksichtigung der Reaktion, die sich unter den gleichen Bedingungen beim Diphenyl-*o*-sulfoxyd vollzieht, ließ sich a priori erwarten, daß die durch nachstehende Gleichung auszudrückende Veränderung eintreten:



und das Endprodukt mithin das Chlorid einer ungesättigten Sulfoniumbase darstellen würde. Da aber Verbindungen letzterer Art voraussichtlich nicht so beständig sein dürften, um sich dauernd unverändert zu erhalten, so war weiterhin anzunehmen, daß sich ein hydrolytischer Zerfall in Aldehyd und Mercaptan anschließen würde:



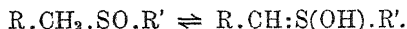
Solche Zersetzungen sind tatsächlich auch schon beobachtet worden, und zwar bei gewissen gemischten Alkyl-aryl-sulfoxyden. So konnte Pummerer¹⁾ zeigen, daß man aus der [Phenyl-sulfoxy]-essigsäure Phenylmercaptan und Glyoxylsäure erhält, während der Äthylester der Säure beim Kochen mit Acetanhydrid Acetyloxyphenylthiol-essigester liefert:



In ähnlicher Weise wird nach Smythe²⁾ das Benzylsulfoxyd durch trocknen Chlorwasserstoff in Benzaldehyd und Benzylmercaptan gespalten:



Die von Pummerer gegebene Erklärung der bei diesen Reaktionen in Betracht kommenden Vorgänge deckt sich im wesentlichen mit der weiter oben formulierten, nur scheint er anzunehmen, daß die Sulfoxyde und Thioniumhydroxyde lediglich tautomere Formen einer und derselben Verbindung darstellen:



¹⁾ Pummerer, B. **42**, 2202 [1909]; **43**, 1401 [1910].

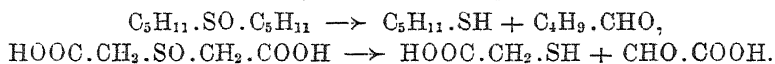
²⁾ Smythe, Soc. **93**, 349 [1909].

Smiles und der Verfasser der vorliegenden Mitteilung¹⁾ haben jedoch bereits darauf hingewiesen, daß die Annahme der Tautomerie-Hypothese gewissen Schwierigkeiten begegnet, da bisher noch kein Beweis für die Umwandlung einer Sulfoniumform in ein Sulfoxyd erbracht worden ist.

So konnte beispielsweise weder bei Pummerers [Phenyl-sulfoxy]-essigester, noch bei den von Hilditch und Smiles beschriebenen Carbothioniumsalzen, die sich von der Base $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{S(OH)} \end{smallmatrix} C_6H_5$ ableiten, noch bei den in der vorliegenden Mitteilung behandelten Verbindungen nach der Einwirkung der sauren Reagenzien ein Sulfoxyd nachgewiesen werden. Unter Würdigung dieses Umstandes dürfte es vorzuziehen sein, den Prozeß als durchgreifende Isomerisation und nicht nur als einen Fall von dynamischer Isomerie aufzufassen.

Bei Gelegenheit der nachstehend beschriebenen Versuche wurde gefunden, daß auch einfache primäre aliphatische Sulfoxyde eine sehr ähnliche Veränderung erleiden können; doch gelang es in keinem Falle, das intermediär entstehende Thioniumderivat zu isolieren. Die untersuchten Verbindungen waren das Diisoamylsulfoxyd, $C_5H_{11}.SO.C_5H_{11}$, und die Thionyl-diessigsäure, $HOOC.CH_2.SO.CH_2.COOH$.

Werden diese Stoffe mit alkoholischer Salzsäure erwärmt oder mit Essigsäureanhydrid gekocht, so spalten sie sich in ein Gemisch der entsprechenden Aldehyde und Mercaptane:



Bei der Anwendung von Salzsäure trat der charakteristische Geruch des Mercaptans fast augenblicklich hervor, während bei Benutzung von Acetanhydrid das Mercaptan durch den Geruch erst dann wahrgenommen werden konnte, wenn nach beendeter Umsetzung das Anhydrid durch kaltes Wasser zerstört wurde. Es erscheint demnach möglich, daß sich zunächst Acetyloxy-Derivate vom Typus $R.CH(O.COCH_3).S.CH_2.R$ bilden; ein Versuch, die entsprechende Verbindung aus dem beim Diisoamylsulfoxyd resultierenden Reaktionsgemisch zu isolieren, blieb jedoch ohne Erfolg.

Andererseits wurde dann noch ein tertiäres aliphatisches Sulfoxyd, die α -Thionyl-diisobuttersäure, $HOOC.(CH_3)_2C.SO.C(CH_3)_2.COOH$, der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unterworfen. Da die Säure hierbei unverändert blieb, so gewinnt hier-

¹⁾ l. c., S. 153.

durch die Auffassung an Wahrscheinlichkeit, daß die in Rede stehende Umwandlung an das Vorhandensein eines beweglichen Wasserstoffatoms in der dem Sulfoxydrest benachbarten Gruppe gebunden ist.

Bemühungen, diese Versuche über die intramolekulare Umlagerung von aliphatischen Sulfoxyden durch die Untersuchung eines sekundären Aliphylsulfoxyds vom Typus $\text{R} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{SO} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ zu vollständigen, scheiterten an dem Umstand, daß ein geeignetes kristallisiertes Ausgangsmaterial von dieser Konstitution nicht beschafft werden konnte.

Experimentelles.

Diisoamylsulfoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Das verwendete Sulfoxyd wurde durch Einwirkung eines geringen Überschusses von Wasserstoffhyperoxyd auf in kaltem Aceton gelöstes Diisoamylsulfid dargestellt; es schmolz bei 38–40°.

5 g dieses Sulfoxyds wurden in absolutem Alkohol gelöst und dann ein Strom trocknen Chlorwasserstoff-Gases eingeleitet. Hierbei trat der starke Geruch des Isoamylmercaptans sogleich hervor. Als die Lösung mit Salzsäure-Gas gesättigt erschien, wurde sie kurze Zeit im Sieden erhalten und hierbei soviel Chlorwasserstoff als möglich durch Einleiten eines trocknen Luftstromes entfernt.

Ein Teil der Lösung wurde nunmehr mit alkoholischer Sublimat-Lösung behandelt; hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus, der gesammelt und aus wenig Alkohol umgelöst wurde. Die Analyse zeigte dann, daß das Chlormercuri-Derivat des Isoamylmercaptans vorlag:

0.2789 g Sbst.: 0.1852 g CO_2 , 0.0853 g H_2O . — 0.1351 g Sbst.: 0.0807 g Hg. — 0.1351 g Sbst.: 0.0579 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl}$. Ber. C 17.73, H 3.25, Hg 59.09, Cl 10.49.

Gef. » 18.11, » 3.40, » 59.74, » 10.59.

Ein anderer Teil der alkoholischen Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Aceton aufgenommen und etwas Perhydrol hinzugefügt. Nachdem die Lösung dann 24 Stunden stehen geblieben war, wurde der Überschuß des Oxydationsmittels entfernt und unter kräftigem Schütteln so lange festes Quecksilberjodid eingetragen, als es noch aufgelöst wurde.

Die Lösung wurde alsdann filtriert und in einem Vakuum-Exsiccator der Ruhe überlassen; hierbei hinterblieben schließlich gewisse Mengen einer etwas unbeständigen, hellgelben Krystallmasse, die bei 85° schmolz und sich als Mercurijodid-Verbindung des Diisoamyldisulfids erwies.

0.2876 g Subst.: 0.1900 g CO₂, 0.0911 g H₂O.

(C₅H₁₁.S—)₂, HgJ₂. Ber. C 18.18, H 3.33.

Gef. » 18.02, » 3.52.

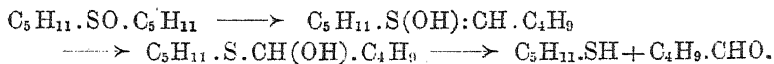
Der Rest des Reaktionsproduktes wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Beim Neutralisieren der abgekühlten Flüssigkeit mit Natronlauge und Zugabe von Silbernitrat schied sich ein weißer Niederschlag aus, der auf dem Filter gesammelt und schließlich in einem Gefäß aus dunklem Glase aus einer kleinen Menge heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Das Produkt erwies sich durch die Analyse als das Silbersalz der Isovaleriansäure.

0.2387 g Subst. hinterließen beim Glühen 0.1232 g Ag.

C₄H₉.CO₂Ag. Ber. Ag 51.68. Gef. Ag 51.60.

5 g des Sulfoxyds wurden 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht und die abgekühlte Lösung dann in kaltes Wasser gegossen. Hierbei war ein Geruch nach Mercaptan nicht eher wahrzunehmen, als bis nahezu alles Anhydrid zerstört war. Die Lösung enthielt wie oben Isoamylmercaptan und Isovaleraldehyd.

Die Reaktion hat demnach in den beiden Fällen augenscheinlich folgenden Verlauf genommen:



Thionyl-diessigsäure, HOOC.CH₂.SO.CH₂.COOH.

Die Lösung von 5 g der Säure in absolutem Alkohol wurde, wie bei dem oben beschriebenen Versuch, mit Chlorwasserstoff-Gas behandelt. Der charakteristische Geruch der Thio-glykolsäure trat hierbei bald hervor. Die Lösung wurde dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich zur Zerstörung der entstandenen Äthylester mit Wasser erhitzt.

Als die abgekühlte Lösung mit einem Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung versetzt wurde, zeigte sich eine violette Färbung, die auf Zugabe von weiterem Eisenchlorid wieder verschwand (Nachweis von Thioglykolsäure)¹⁾.

Ein anderer Teil der wäßrigen Lösung wurde mit weniger als der äquivalenten Menge wäßriger Sublimatlösung vermischt; hierbei zeigte sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und aus Alkohol umgelöst wurde. Er erwies sich bei der Analyse als das Chlormercuri-Derivat der Thio-glykolsäure.

¹⁾ Andreasch, B. 12, 1385 [1879].

0.2153 g Sbst.: 0.1329 g Hg.

$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl}$. Ber. Hg 61.24. Gef. Hg 61.73.

Schließlich wurde ein dritter, zuvor sorgfältig von Alkohol befreiter Teil des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure gekocht, dann neutralisiert und mit wäßriger Bariumchloridlösung ausgefällt. Der resultierende weiße Niederschlag gab nach dem Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen bei der Analyse auf Bariumoxalat stimmende Zahlen.

0.3859 g Sbst.: 0.4015 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 60.88. Gef. Ba 61.15.

α -Thionyl-diisobuttersäure, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$.

Die α -Thio-diisobuttersäure wurde aus α -Brom-isobuttersäureester und Natriumsulfid in alkoholischer Lösung nach den Angaben von Lovén¹⁾ dargestellt; sie schmolz bei 138° und gab bei der Analyse:

0.1352 g Sbst.: 0.2301 g CO_2 , 0.0846 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 46.60, H 6.80.

Gef. » 46.41, » 6.96.

10 g der Thiosäure wurden in Aceton gelöst und ein geringer Überschuß von Wasserstoffhyperoxyd hinzugegeben. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Aceton durch Eindunstenlassen der Lösung an der Luft entfernt und die hierbei zurückbleibende, krystallinische Masse durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. So wurden weiße Täfelchen erhalten, die bei 186° schmolzen.

0.0832 g Sbst.: 0.1325 g CO_2 , 0.0502 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 43.24, H 6.81.

Gef. » 43.43, » 6.70.

5 g dieser α -Thionyl-diisobuttersäure wurden in der üblichen Weise in heißer alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt und dann mit Wasser erwärmt. Hierbei trat kein Geruch nach Mercaptan auf, und beim Extrahieren mit Äther wurde die Säure unverändert (Schmp. 183—186°) zurückgewonnen.

0.1400 g Sbst.: 0.2247 g CO_2 , 0.0896 g H_2O .

Gef. C 43.77, H 7.11.

α -Thionyl-dipropionsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$.

Die α -Thio-dipropionsäure wurde ebenfalls nach den Angaben von Lovén (l. c.) dargestellt. Beim Oxydieren mit Wasserstoffhyperoxyd schien jedoch in diesem Fall eine weitergehende Einwirkung stattzufinden, bei welcher

¹⁾ Lovén, J. pr. [2] 29, 373 [1884]; 33, 106 [1886].

die erwartete Thionylverbindung augenscheinlich nicht das Endprodukt darstellte.

Diisopropylsulfoxyd, $(C_3H_7)_2SO$.

Aus Isopropyljodid und Isopropylmercaptan hergestelltes Diisopropylsulfid wurde in alkoholischer Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd behandelt; das sich hierbei bildende Sulfoxyd blieb jedoch ölig und konnte nicht in geeigneter Weise gereinigt werden.

Hrn. Dr. S. Smiles möchte ich auch an dieser Stelle für das lebhafteste Interesse danken, das er bei der Ausführung dieser Arbeit bewiesen hat.

The Organic Laboratory, University College, London.

480. E. H. Riesenfeld und W. Mau:

Die Unterscheidung von echten Peroxysalzen und Salzen mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd.

[Aus Vetenskapsakademiens Nobel-Institut, Stockholm.]

(Eingegangen am 28. November 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde eine Reaktion beschrieben, die echte Percarbonate und Carbonate mit Krystall-wasserstoffsuperoxyd zu unterscheiden erlaubt. Diejenigen Salze, welche aus neutraler Jodkalium-Lösung Jod ausscheiden, wurden als echte Percarbonate, und diejenigen, welche dieses nicht tun, als Carbonate mit Krystall-wasserstoffsuperoxyd bezeichnet. So wurde gefunden, daß die bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen anodisch sich bildenden Percarbonate echte Percarbonate, daß hingegen die durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Alkalicarbonate dargestellten Salze keine Percarbonate, sondern Krystall-wasserstoffsuperoxyd-haltige Salze sind. In der gleichen Weise wurde jetzt auch das von Peltner²⁾ dargestellte sogen. Rubidiumpercarbonat der Formel $Rb_2CO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$ untersucht. Beim Eintragen dieses Salzes in 30-prozentige Jodkalium-Lösung fand nur eine schwache Gelbfärbung, also keine merkliche Jod-Ausscheidung, dagegen starke Sauerstoff-Entwicklung statt. Es verhielt sich also den von Tanatar dargestellten Natrium- und Kalium-Salzen ganz analog, was dafür spricht, daß nicht, wie Peltner meint, »das Wasserstoffsuperoxyd in dieser Verbindung zum Teil fester gebunden anzunehmen ist«, sondern daß alles Wasserstoffsuperoxyd Krystall-

¹⁾ B. 42, 4377 [1909].

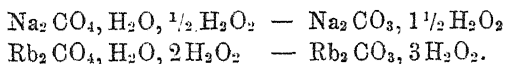
²⁾ B. 42, 1777 [1909].

wasserstoffsuperoxyd ist, daß man also dem Salze besser die Formel $\text{Rb}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}_2$ zuschreibt.

Tanatar¹⁾, der diese Reaktion nachgeprüft hat, hat zwar das verschiedene Verhalten der Salze gegen neutrale Jodkalium-Lösung bestätigen können, hält aber die daraus gezogenen Folgerungen, daß die einen Salze echte Percarbonate, die anderen Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte sind, noch nicht für erbracht. Er weist erstens darauf hin, daß nur die festen Salze oder frisch bereiteten Lösungen diese Reaktion zeigen, daß sich aber die Lösungen nach längerem Stehen gleich verhalten.

Dieser Umstand spricht nicht gegen, sondern für die Annahme, daß die verschieden reagierenden Salze auch wirklich Salze verschiedener Konstitution darstellen. Würden nur die festen Salze, und nicht die Lösungen, verschieden reagieren, so läge die Möglichkeit vor, daß die verschiedenen Reaktionen auf physikalischer Isomerie beruhen. Würden die Lösungen dauernd verschieden reagieren, so könnte man annehmen, daß das verschiedene Verhalten durch die verschiedene Alkalität der Lösungen verursacht ist. Der Umstand aber, daß die Lösungen zuerst verschieden, nach längerer Zeit aber gleich reagieren, zeigt, daß in den Lösungen chemische Umlagerungen stattfinden, die zu den gleichen Endprodukten führen, daß also die Ausgangsstoffe verschiedene chemische Konstitution besitzen.

Nun verhalten sich die Lösungen der einen Stoffe genau so, als ob sie freies Wasserstoffsuperoxyd enthielten. Denn Wasserstoffsuperoxyd scheidet nicht quantitativ Jod aus neutraler Jodkalium-Lösung aus, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen J' und J_2 ein, worauf das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung katalytisch zersetzt wird²⁾. Und zwar verhalten sich gerade diejenigen Stoffe so, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach ebenso gut als Percarbonate wie als Krystallwasserstoffsuperoxyd-Salze aufgefaßt werden können, nämlich



Daher ziehen wir die letztere Schreibweise vor und bezeichnen diese Stoffe als Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte.

Die elektrolytisch dargestellten Percarbonate aber zeigen eine fast quantitative Jodausscheidung aus neutraler Jodkalium-Lösung. Diese

¹⁾ B. 43, 2149 [1910].

²⁾ Der Mechanismus dieser Reaktion wurde durch die schönen Arbeiten von Walton, Ph. Ch. 47, 185 [1904], und Abel, Z. El. Ch. 15, 400 [1908], aufgeklärt.

Stoffe enthalten auch keinen Wasserstoff¹⁾, können also gar nicht als Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte aufgefaßt werden. Sie werden daher als echte Percarbonate bezeichnet.

Zweitens hat Tanatar auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die als Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte bezeichneten Salze die gleiche Umlagerungserscheinung zeigen, daß sie aber bei diesen so schnell geht, daß sie sich der Beobachtung entzieht. Zur Entscheidung dieser Frage wurde zunächst die Umwandlungsgeschwindigkeit von elektrolytisch dargestelltem Kaliumpercarbonat gemessen.

Eine abgewogene Menge Salz wurde in Wasser gelöst, diese Lösung 10, 30 und 60 Minuten bei 15° stehen gelassen und nach dieser Zeit mit neutraler Jodkalium-Lösung titriert²⁾. Dabei wurden die folgenden Werte erhalten. In der letzten Spalte ist angegeben, wieviel Prozente von dem durch Titration mit saurer Jodkalium-Lösung oder Permanganat ermittelten Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff durch Titration mit neutraler Jodkalium-Lösung gefunden wurde.

g. Subst.	cem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ³⁾	% O_2	% d. akt. O_2
festes Salz	0.1586	5.5	2.71
nach 10 Min.	0.0791	1.9	1.87
» 30 »	0.1519	2.05	1.05
» 60 »	0.2022	2.5	0.97
			35.8

¹⁾ Wasserstofffreies Kaliumpercarbonat wurde zuerst von Hansen (Z. El. Ch. 3, 495 [1897]) und später von dem einen von uns (B. 42, 4377 [1909]) dargestellt. Hrn. Wolfenstein ist bei der Besprechung dieser Resultate (B. 43, 639 [1910]) ein Versehen untergelaufen. Die Analysenzahlen, die in obiger Arbeit angeführt werden, weichen von den für $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ berechneten Prozentgehalten um folgende Werte ab:

$\text{K} + 0.1\%$ $\text{CO}_2 + 0.6\%$ $\text{O} - 0.8\%$ $\text{H}_2\text{O} 0.0\%$.

Bezogen auf die infolge der Zersetzlichkeit des Salzes etwas zu niedrig ausgefallene Sauerstoffbestimmung wurde dieses Salz als ein sicher »über 90-prozentiges Kaliumpercarbonat« bezeichnet. Hr. Wolfenstein berechnete die Analysenzahlen, die ein Gemisch von 90% Kaliumpercarbonat und 10% Kaliumcarbonat ergeben müßten, und fand, daß die erhaltenen von den so berechneten Werten um etwa 2% abweichen. Es wurde aber nirgends gesagt, daß ein derartiges Gemisch von Kaliumpercarbonat und Kaliumcarbonat vorlag. Das analysierte Produkt war vielmehr, wie man leicht erkennt, wenn man außer dem für aktiven Sauerstoff gefundenen Wert auch die für Kalium und Kohlensäure erhaltenen Analysenzahlen berücksichtigt, annähernd 100-prozentig.

²⁾ Wurde die Lösung, um sie flüssig zu erhalten, mit Alkohol oder Kochsalz versetzt und in gleicher Weise bei — 15° untersucht, so wurden etwa die gleichen Resultate gewonnen. Die Reaktions-Verzögerung durch Temperaturenniedrigung wird durch die beschleunigende Wirkung des zugesetzten Alkohols oder Kochsalzes etwa kompensiert.

³⁾ Die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung war bei dieser und allen folgenden Bestimmungen 0.098-n.

Selbst nach einer Stunde ist die Umlagerung noch nicht vollständig. Sie erfolgt also nicht so schnell, daß man nicht auch bei dem entsprechenden Natriumsalze wenigstens die Andeutung einer Umlagerungs-Erscheinung erhalten sollte. Davon ist aber nichts zu bemerken. Weder bei Zimmertemperatur, noch bei 0° gibt das feste Salz beim Eintragen in 30-prozentige Jodkalium-Lösung eine Jodausscheidung. Und ebenso wenig tun es die Lösungen nach kürzerem oder längerem Stehen. Die echten Percarbonate spalten also in wäßriger Lösung langsam Wasserstoffsuperoxyd ab und gehen dabei in die beständigeren Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte über. Die Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte aber zeigen in wäßriger Lösung keine Umlagerungs-Erscheinung. Hierin liegt also ein weiterer Unterschied im Verhalten der echten Percarbonate und der Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte.

Drittens hat Tanatar die Frage aufgeworfen, ob nicht wenigstens ein Teil des Sauerstoffs der Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte als fester gebunden angenommen werden kann. Daß dies unberechtigt ist, zeigt der folgende Versuch. Außer den früher von uns schon untersuchten Natriumsalzen hat Tanatar auch ein Salz beschrieben, dem die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zukommen soll ¹⁾. Dieses enthält überhaupt nur 1 aktives Sauerstoffatom pro Molekül, kann also nur entweder als ein Percarbonat oder als ein Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukt aufgefaßt werden. Es wurde daher die Einwirkung dieses Salzes auf neutrale 30-prozentige Jodkalium-Lösung in der bekannten Weise untersucht. Dabei trat keine merkliche Jodausscheidung ein. Somit ist erwiesen, daß auch dieses Salz ein Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukt ist.

Da die Darstellung und das chemische Verhalten aller dieser sogenannten Percarbonate ganz analog sind, so dürfte der Verallgemeinerung dieses Resultates nichts im Wege stehen. Man ist also berechtigt, auch die anderen, durch Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd an Carbonate in wäßriger Lösung erhaltenen Salze als Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte zu betrachten.

Endlich war noch die Frage zu entscheiden, ob die Percarbonate auch noch bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd jodausscheidend wirken.

Zu diesem Zwecke wurden zu je 1 Mol. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ bis zu 2 Mol. H_2O_2 zugesetzt und die Einwirkung dieses Gemisches auf neutrale Jodkalium-Lösung untersucht. Die in der letzten Spalte der folgenden Tabelle angeführten Werte sind unter der Voraussetzung berechnet, daß nur der aktive Sauerstoff des Kaliumpercarbonats und nicht der des Wasserstoffsuperoxyds

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorganischen Chemie, 7. Aufl., II, 1451.

Jod ausscheidet. Da diese Voraussetzung nicht ganz zutrifft, so wurden bei Zusatz von weniger als 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd mehr als 100% gefunden, d. h. auch ein Teil des aktiven Sauerstoffs des Wasserstoffsuperoxyds beteiligte sich an der Jodausscheidung.

g Subst.	ccm 3-proz. H_2O	$\frac{\text{Mol. } \text{H}_2\text{O}_2}{\text{Mol. } \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6}$	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% O_2	% d. akt. O_2
0.1568	0	0 : 1	5.5	2.74	100
0.2080	0.51	$\frac{1}{2}$: 1	10.05	3.77	138
0.2080	1.02	1 : 1	8.7	3.26	119
0.2080	2.04	2 : 1	4.9	1.84	67

Diese Versuche zeigen also, daß bei Anwesenheit von nicht allzu großen Mengen Wasserstoffsuperoxyd, also dann, wenn das molekulare Verhältnis von Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukten zu Percarbonat nicht größer als 2 : 1 ist, die Eigenschaften beider nicht wesentlich verändert werden. Unter diesen Bedingungen ist es also möglich, auch bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukten Percarbonate noch sicher zu erkennen.

Damit ist erwiesen, daß die Jodkalium-Reaktion ihre Aufgabe, echte Percarbonate und Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte zu unterscheiden, gut erfüllt, und so konnte nun versucht werden, die gleiche Reaktion auch zur Unterscheidung anderer Peroxysalze von Krystall-wasserstoffsuperoxyd-haltigen Salzen zu benutzen.

So kann die gleiche Reaktion auch zur Unterscheidung echter Persulfate und Sulfate mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd dienen. Die elektrolytisch dargestellten echten Persulfate geben, wie die folgenden Versuche zeigen, fast quantitative, die Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte aber nur eine geringe Jodausscheidung.

Zunächst wurde die Einwirkung von elektrolytisch dargestelltem Ammoniumpersulfat auf 30-procentige, neutrale Jodkaliumlösung untersucht¹⁾. Da bei dieser Reaktion saures Ammoniumsulfat entsteht, also die Reaktion der Lösung sauer wird, so haben wir von vornherein, um mit den folgenden Bestimmungen vergleichbare Werte zu erhalten, wechselnde Mengen Ammoniak zugesetzt. Die Lösungen wurden hierbei etwas erwärmt, da sonst die Jodausscheidung zu langsam erfolgt.

g Subst.	ccm 25-proz. NH_3	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% O_2	% d. akt. O_2
0.4558	0	36.55	6.23	100
0.2630	0.30	20.90	6.20	99.6
0.3492	0.45	23.92	5.35	85.9

Ohne Ammoniak-Zusatz sowohl wie bei Zusatz geringer Mengen Ammoniak ist die Jodausscheidung fast quantitativ. Beim dritten Versuch betrug

¹⁾ Die Jodausscheidung gibt hierbei quantitativ den aktiven Sauerstoff. Mondalfo, Ch. Z. 23, 699 [1899].

der Überschuß an Ammoniak mehr, als zur Neutralisation des sauren Ammoniumsulfates nötig war, die Lösung reagierte also schwach alkalisch. Trotzdem ist die Jodausscheidung, wie man sieht, auch hier immer noch sehr beträchtlich.

Dann wurde nach der von Willstätter ¹⁾ gegebenen Vorschrift Krystallwasserstoffsuperoxyd-haltiges Ammoniumsulfat dargestellt und auf die gleiche Weise untersucht. Und zwar wurde einmal das an sich schon schwach sauer reagierende Salz zu neutraler Jodkalium-Lösung hinzugegeben, ein andermal die Lösung erst durch Zusatz weniger Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht und dann in der gleichen Weise mit Jodkalium-Lösung versetzt. Der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff wurde durch Titration mit 0.1-n. KMnO_4 ermittelt.

0.1086 g Sbst.: 11.75 ccm KMnO_4 , 8.65% O_2 .

Reaktion	g Sbst.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% O_2	% d. akt. O_2
sauer	0.2149	5.15	1.87	21.7
alkalisch	0.1374	0.20	0.11	1.3

Während also die Jodausscheidung der echten Persulfate in neutraler Lösung vollständig ist und auch in schwach alkalischer Lösung immer noch annähernd quantitativ genannt werden kann, scheidet das Krystallwasserstoffsuperoxyd-haltige Sulfat auch in schwach saurer Lösung nur mit etwa dem fünften Teil seines aktiven Sauerstoffs Jod aus. In schwach alkalischer Lösung ist die Jodausscheidung fast vollständig zu vernachlässigen. Es zeigt sich also bei den Sulfaten genau das analoge Verhalten, wie wir es früher bei den Carbonaten beobachtet hatten. Außer dieser Reaktion kann man zur Unterscheidung von Persulfaten und Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukten auch ihr verschiedenes Verhalten gegen Permanganat benutzen, eine Reaktion, die bei den Percarbonaten wegen ihrer leichten Umwandlung in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte versagt.

Aber auch die Persulfate zeigen die gleiche Umlagerungs-Erscheinung in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte, wenn diese auch bei diesen Salzen viel langsamer geht. Die allmähliche Umwandlung der Überschwefelsäure zuerst in Sulfomonopersäure und dann in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd wurde zuerst von Baeyer und Villiger ²⁾ studiert. Wie langsam diese Umlagerung erfolgt, ersieht man daraus, daß nach Baeyer und Villiger in reiner Überschwefelsäure nach 8 Tagen noch keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar war. Eine 2-prozentige Lösung von Überschwefelsäure in 4-prozentiger Schwefelsäure war nach 7 Tagen erst zu 9% in Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure umgelagert.

¹⁾ B. 36, 1828 [1903].

²⁾ B. 34, 853 [1901].

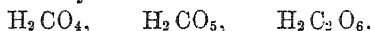
Die Ausscheidung von Jod aus neutraler Jodkalium-Lösung und die allmähliche Umwandlung in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte sind also eine den echten Peroxysalzen gemeinsame Eigentümlichkeit, durch die sie sich von den Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukten unterscheiden. Und da die echten Peroxysalze in wäßriger Lösung freiwillig, also unter Energieabnahme, in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte zerfallen, so kann man sie auch nicht ohne gleichzeitige Energiezufuhr durch Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerung in wäßriger Lösung darstellen, sondern muß zu ihrer Gewinnung andere Wege einschlagen.

481. E. H. Riesenfeld und W. Mau:
Isomere Percarbonate.

[Aus Vetenskapsakademiens Nobel-Institut, Stockholm.]

(Eingegangen am 28. November 1911.)

Alle bisher dargestellten Percarbonate lassen sich als Salze der folgenden drei Peroxy-kohlensäuren auffassen:



Von der Monoperoxy-kohlensäure, H_2CO_4 , leiten sich die von Tanatar¹⁾ dargestellten Natrium- und Kaliumsalze und das von Peltner²⁾ dargestellte Rubidiumsals ab, die aber, wie in der voranstehenden Mitteilung³⁾ nachgewiesen wurde, nicht als eigentliche Percarbonate, sondern als Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte aufzufassen sind. Ferner kann man die von Bauer⁴⁾ und Wolfenstein⁵⁾ dargestellten Natriumsalze als das saure und neutrale Natriumsalz dieser Säure auffassen.

Ein neutrales Natriumsalz der Diperoxy-kohlensäure, H_2CO_5 , glaubte Wolfenstein isoliert zu haben. Das Kaliumsalz der Monoperoxy-dikohlensäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$, wurde elektrolytisch von Constam und Hansen⁶⁾ und das entsprechende Natriumsalz durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumsuperoxyd von Wolfenstein dargestellt.

Es sollte nun die Frage entschieden werden, ob die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Percarbonate identisch oder isomer sind. Doch hierzu mußte man zunächst untersuchen, ob die hier ange-

¹⁾ B. 32, 1544 [1899]. ²⁾ B. 42, 1777 [1909]. ³⁾ B. 44, 3589 [1911].

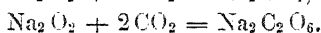
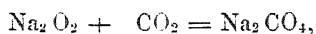
⁴⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl. S. 450.

⁵⁾ B. 41, 280 [1908]. ⁶⁾ Z. El. Ch. 3, 137 [1897].

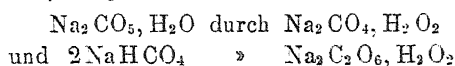
fürten Salze alle einheitliche Produkte darstellen, und ob ihnen die ihnen zugeschriebenen Formeln auch zukommen. Die Konstitution der Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukte und der elektrolytisch dargestellten Percarbonate konnte nach früheren Versuchen als aufgeklärt gelten. Es blieb noch die Zusammensetzung der durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumperoxyd dargestellten Salze zu untersuchen, über deren Einheitlichkeit schon früher Zweifel geäußert wurden.

Im Folgenden wird nun der Beweis erbracht, daß je 2 der 4 so dargestellten Salze als Salze der gleichen Säure aufzufassen sind, und zwar sind es Salze der schon bekannten zwei Perkohlensäuren: der Monoperoxy-kohlensäure, H_2CO_4 , und der Monoperoxy-dikohlensäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Die Salze der Formeln Na_2CO_4 und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ wurden von Wolffenstein durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natrium-superoxyd dargestellt:



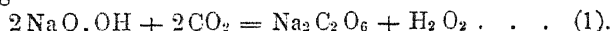
Die Salze, denen Wolffenstein die Formeln Na_2CO_5 und NaHCO_4 zuschreibt, wurden von ihm durch die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumhydroperoxyd (NaO.OH) erhalten. Wir wie im Folgenden sehen werden, kommt man aber auf beiden Wegen zu den gleichen Salzen, die sich nur durch 1 Molekül Krystall-wasserstoffsuperoxyd unterscheiden. Man muß also die Formeln



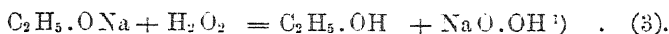
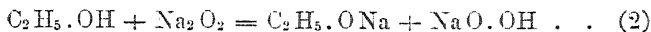
ersetzen.

Der Beweis kann dadurch erbracht werden, daß man $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ (früher NaHCO_4) leicht Wasserstoffsuperoxyd entziehen und es dadurch in $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ überführen und an $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ leicht Wasserstoffsuperoxyd anlagern und es dadurch in $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ (früher NaHCO_4) zurückverwandeln kann. Ferner scheiden $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ aus neutraler Jodkalium-Lösung die gleiche Menge Jod aus. Also auch hier wie in den früher angeführten Beispielen veranlaßt nur der direkt im Molekül gebundene und nicht der als Krystall-Wasserstoffsuperoxyd vorhandene aktive Sauerstoff Jod-ausscheidung.

Die Wasserstoffsuperoxyd-Abspaltung aus $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ wurde auf folgende Weise erzielt. Das Natriumpercarbonat entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumhydroperoxyd nach der Gleichung



Natriumhydroperoxyd kann man durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Alkohol oder von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumalkoholat erhalten:



Arbeitet man nach der ersten Methode und leitet in das Gemisch von Natriumhydroperoxyd und Natriumalkoholat Kohlensäure ein, so bildet sich nach Gleichung (1) zunächst $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}_2$. Das Wasserstoffsuperoxyd wird aber aus dieser Verbindung leicht abgespalten und reagiert nach Gleichung (3) von neuem mit Natriumalkoholat, bildet wieder Natriumhydroperoxyd, das seinerseits wieder $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ bildet und so fort, bis alles Wasserstoffsuperoxyd abgespalten und das wasserstoffsuperoxydfreie Natriumpercarbonat entstanden ist.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Etwa 2—3 g Natriumsuperoxyd wurden in 100 ccm absolutem Alkohol, der sich in einem außen mit Eis sorgfältig gekühlten, weithalsigen Pulverglas befand, langsam eingetragen. Unter ständigem Rühren wurde dann mit Schwefelsäure getrocknete Kohlensäure eingeleitet. Die Temperatur wurde hierbei dauernd zwischen 0° und +5° gehalten. Sobald die Hauptmenge Kohlensäure aufgenommen war, trat deutliche Krystallbildung auf, die ganze alkoholische Lösung wurde mit glänzenden, mikroskopisch kleinen Krystallen erfüllt. Nach 5—6 Stdn. war die Reaktion beendet. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß eine Probe der Lösung mit Phenolphthalein keine Rotfärbung mehr gab. Nach dem Abfiltrieren wurde das Salz mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und auf einem Tonteller an der Luft kurze Zeit getrocknet. Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß der aktive Sauerstoff mit Kaliumpermanganat, das Natrium und die Kohlensäure mit Salzsäure titriert wurde (Indicator Phenolphthalein und Methylorange).

¹⁾ Das bei der Reaktion (3) entstehende Natriumhydroperoxyd enthält $\frac{1}{2}$ Mol Krystall-Wasserstoffsuperoxyd. Nach Wolffenstein soll sich zwar bei Anwendung einer unzureichenden Menge Wasserstoffsuperoxyd wasserstoffsuperoxyd-freies Natriumhydroperoxyd bilden, was jedoch nicht bestätigt werden konnte. Es liegt übrigens kein Grund vor, die auf den beiden oben angeführten Wegen erhaltenen Natriumhydroperoxyde — abgesehen von ihrem Krystall-Wasserstoffsuperoxyd-Gehalt — für verschieden anzusehen, also verschiedene Konstitutionsformeln für sie aufzustellen. Sie zersetzen sich beide beim Erwärmen auf 40—50°, scheiden aus neutraler Jodkalium-Lösung kein Jod aus und geben bei der Einwirkung von Kohlensäure die gleichen Percarbonate. Ein Unterschied in ihrem Verhalten konnte nicht gefunden werden.

1. Darstellung: 0.3450 g Sbst.: 30.48 ccm KMnO_4 ¹⁾ = 7.07 % O_2 . — 0.4518 g Sbst.: 35.78 ccm HCl ²⁾ (Methylorange), 2.10 ccm HCl (Phenolphthalein) = 21.4 % Na, 38.5 % CO_2 .

2. Darstellung: 0.0894 g Sbst.: 9.1 ccm KMnO_4 = 8.14 % O_2 . — 0.2328 g Sbst.: 20.2 ccm HCl (Methylorange), 1.90 ccm HCl (Phenolphthalein) = 23.5 % Na, 40.6 % CO_2 .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Ber. Na: CO_2 : O 1:1:0.5. Gef. I. 1:0.94:0.48, II. 1:0.91:0.50.

Bei der bisher üblichen Darstellung des Natriumpercarbonates durch Einwirkung von Kohlensäure auf feuchtes Natriumsuperoxyd erhält man ein Salz der empirischen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Da, wie später mitgeteilt wird, bei der Einwirkung dieses Salzes auf neutrale Jodkalium-Lösung etwa 50 % des aktiven Sauerstoffs Jod ausscheidend wirken, so lag die Möglichkeit vor, daß dem Salze die Formel $\text{Na}_4\text{C}_4\text{O}_{11}$, H_2O_2 zukommt. Bei der oben beschriebenen Darstellungsweise in alkoholischer Suspension ist eine Wasseraufnahme ausgeschlossen, und man erhält daher ein fast wasserfreies Salz, das freilich an Stelle von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser 1 Mol. Krystallalkohol enthält.

Na: C_2H_5 . OH. Ber. 1:0.50. Gef. 1:0.42, 1:0.60.

Da der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff in dem wasser- und alkoholhaltigen Salze der gleiche ist, so ist die Möglichkeit, daß das wasserhaltige Salz Krystall-Wasserstoffsuperoxyd enthält, ausgeschlossen.

Nach diesem Verfahren erhält man also aus Natriumhydroperoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd-Abspaltung Natriumpercarbonat der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Fügt man nun bei der gleichen Darstellung Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so lagert sich dieses an, und man erhält ein Salz der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, H_2O_2 , (früher NaHCO_4).

Die Art der Darstellung unterscheidet sich von der oben beschriebenen des Natriumpercarbonates nur dadurch, daß vor Beginn des Kohlensäure-Einleitens 5 ccm 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt wurden. Die Analysen wurden ebenfalls in der gleichen Weise wie oben ausgeführt.

0.2150 g Sbst.: 23.15 ccm KMnO_4 = 8.61 % O_2 . — 0.3526 g Sbst.: 21.75 ccm HCl (Methylorange), 1.05 ccm HCl (Phenolphthalein) = 16.7 % Na = 30.3 % CO_2 .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, H_2O_2 . Ber. Na: CO_2 : O 1:1:1. Gef. 1:0.95:0.74.

Wurden anstatt vorher nach Beendigung der Reaktion 5 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und wurde nach 10 Minuten weiteren Rührens

¹⁾ Die Kaliumpermanganat-Lösung war hier und in den folgenden Versuchen 0.1-n.

²⁾ Die Salzsäure-Lösung war hier und in den folgenden Versuchen 0.1174-n.

das Salz abfiltriert, so erhielt man ein Salz, das die gleiche Zusammensetzung und das gleiche chemische Verhalten wie das obige zeigt.

0.1595 g Sbst.: 19.00 ccm $\text{KMnO}_4 = 9.53\%$ O_2 . — 0.1590 g Sbst.: 10.40 ccm HCl (Methylorange), 1.60 ccm HCl (Phenolphthalein) = 17.7% $\text{Na} = 28.5\%$ CO_2 .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$. Ber. $\text{Na}:\text{CO}_2:\text{O}$ 1:1:1. Gef. 1:0.84:0.78.

Einen weiteren Beweis dafür, daß sich die beiden Salze nur durch 1 Mol. Krystall-Wasserstoffsuperoxyd unterscheiden, bildet ihr Verhalten gegen neutrale Jodkalium-Lösung. Von dem Salz der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ scheiden nur etwa 50% seines aktiven Sauerstoffs Jod aus, die anderen 50% entweichen gasförmig. Das Salz der Formel $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ enthält die Hälfte seines aktiven Sauerstoffs als Krystall-Wasserstoffsuperoxyd. Dieser Teil des aktiven Sauerstoffs scheidet aus neutraler Jodkalium-Lösung kein Jod aus, sondern entweicht gasförmig. Da von dem aktiven Sauerstoff des Salzes $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ wiederum nur die Hälfte oxydierend wirkt, so könnten von dem gesamten aktiven Sauerstoff des Salzes $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ nur 25% Jod ausscheiden. Käme aber dem Salze die Formel NaHCO_4 zu, so müßten etwa 50% des aktiven Sauerstoffs auf Jodkalium-Lösung oxydierend wirken.

Die folgenden Versuche zeigen, daß das erstere der Fall ist. Es wurde bei jedem Salze zunächst durch Titration mit 0.1-n. Kaliumpermanganat der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff und dann die Einwirkung auf neutrale Jodkalium-Lösung bestimmt. Die letzte Spalte der folgenden Tabelle gibt an, wie viel Prozent von dem Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff auf Jod oxydierend wirken.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, erhalten durch Einwirkung von CO_2 auf Na_2O_2 in H_2O .

0.3132 g Sbst.: 16.98 ccm $\text{KMnO}_4 = 4.34\%$ O_2 . — 0.2660 g Sbst.: 7.40 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ¹⁾ = 2.17% $\text{O}_2 = 50.0\%$ d. akt. O_2 .

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, erhalten durch Einwirkung von CO_2 auf $\text{NaO} \cdot \text{OH}$ in $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$.

0.2821 g Sbst.: 17.3 ccm $\text{KMnO}_4 = 4.91\%$ O_2 . — 0.2965 g Sbst.: 8.4 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.21\%$ $\text{O}_2 = 45.0\%$ d. akt. O_2 .

Wurde das Salz $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ in der gleichen Weise untersucht, so ergaben sich die folgenden Werte.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$, erhalten durch Einwirkung von CO_2 auf $\text{NaO} \cdot \text{OH}$ in H_2O .

0.2304 g Sbst.: 24.8 ccm $\text{KMnO}_4 = 8.61\%$ O_2 . — 0.2504 g Sbst.: 5.8 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.81\%$ $\text{O}_2 = 21.0\%$ d. akt. O_2 .

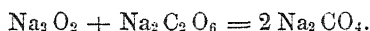
¹⁾ Die Natriumthiosulfat-Lösung war hier und in den folgenden Versuchen 0.0976-n.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ erhalten durch Einwirkung von H_2O_2 auf $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

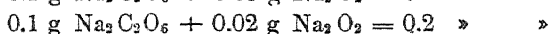
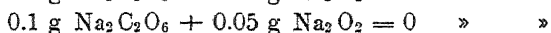
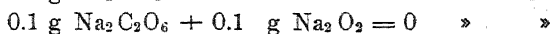
0.1034 g Sbst.: 11.2 ccm $\text{KMnO}_4 = 8.67\% \text{ O}_2$. — 0.5010 g Sbst.: 11.8 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1.84\% \text{ O}_2 = 21.2\% \text{ d. akt. O}_2$.

Von dem aktiven Sauerstoff des Percarbonats, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$, wirken also etwa 50 %, von dem des wasserstoffsuperoxydhaltigen $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}_2$ weniger als 25 % Jod ausscheidend, was zugunsten dieser und gegen die früher angenommene Formel NaHCO_4 spricht.

In ganz analoger Weise läßt sich auch beweisen, daß man den beiden Salzen, die man bei der Einwirkung von nur 1 Mol. Kohlensäure auf 1 Mol. Natriumsuperoxyd bzw. auf 2 Mol. Natriumhydroperoxyd erhält, abgesehen von 1 Mol. Krystall-wasserstoffsuperoxyd die gleiche Formel zuschreiben muß. Zunächst war aber erst der Beweis zu erbringen, daß diese halb an Kohlensäure gesättigten Produkte reine chemische Stoffe sind. Denn ihrer Darstellungsweise nach könnten sie ebensogut Gemische der Ausgangsstoffe und Endprodukte sein. Der Beweis wurde dadurch geführt, daß gezeigt wurde, daß sich ein Gemisch der Ausgangs- und Endprodukte, also von Natriumsuperoxyd und Natriumpercarbonat, gegen neutrale Jodkalium-Lösung chemisch anders verhält als das Zwischenprodukt Natriumperoxy-carbonat. Wie die folgende Gleichung zeigt, hat Natriumperoxy-carbonat die gleiche chemische Zusammensetzung wie ein Gemisch aus 1 Mol. Natriumsuperoxyd und 1 Mol. Natriumpercarbonat:



Natrium-peroxy-carbonat scheidet aus neutraler Jodkalium-Lösung Jod aus, das Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natriumpercarbonat tut dies jedoch nicht.



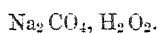
Die Beimengung von 20 Gewichtsprozent Na_2O_2 zu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ genügt also schon, um die Jodausscheidung verschwindend klein zu machen.

Die Darstellung von Natrium-peroxy-carbonat, Na_2CO_4 und $\text{Na}_2\text{CO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$ (früher Na_2CO_5) erfolgt nach den von Wolfenstein gegebenen Vorschriften. Das Ende der Reaktion wurde daran erkannt, daß eine Probe der Substanz zur Neutralisation mit Methylorange als Indicator die doppelte Menge Salzsäure verbrauchte wie zu der mit Phenolphthalein als Indicator.



0.2220 g Sbst.: 20.4 ccm $\text{KMnO}_4 = 7.35\% \text{ O}_2$ — 0.1770 g Sbst.: 16.05 ccm HCl (Methylorange), 8.20 ccm HCl (Phenolphthalein) = 24.5 % $\text{Na} = 22.8\% \text{ CO}_2$.

Ber. $\text{Na}:\text{CO}_2:\text{O} = 1:0.5:0.5$. Gef. $1:0.49:0.43$.



0.2265 g Sbst.: 38.25 ccm $\text{KMnO}_4 = 13.5\%$ O_2 . — 0.3360 g Sbst.: 23.70 ccm HCl (Methylorange), 10.2 ccm HCl (Phenolphthalein) = 19.1% $\text{Na} = 20.75\%$ CO_2 .

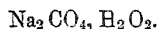
Ber. $\text{Na}:\text{CO}_2:\text{O} = 1:0.5:1$. Gef. $1:0.57:1.02$.

Die Auffassung, daß die beiden aus Natriumsuperoxyd und Natriumhydroperoxyd durch Einwirkung von 1 Mol. Kohlensäure auf je 2 Atome Natrium gewonnenen Salze bis auf 1 Mol. Krystall-wasserstoffsuperoxyd identisch sind, daß ihnen also die Formeln Na_2CO_4 und $\text{Na}_2\text{CO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$ zukommen, läßt sich wieder durch das Verhalten der beiden Salze gegen neutrale Jodkalium-Lösung stützen. Wieder gibt das Krystall-wasserstoffsuperoxyd-haltige Salz nur halb so viel Jodausscheidung wie das Salz ohne Krystall-wasserstoffsuperoxyd, während man nach den früher aufgestellten Formeln Na_2CO_4 und Na_2CO_3 hätte erwarten sollen, daß das zweite Salz etwa den gleichen Bruchteil seines aktiven Sauerstoffes zur Jodausscheidung verwendet wie das erste.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die oben angeführten gemacht.



0.2220 g Sbst.: 18.9 ccm $\text{KMnO}_4 = 6.81\%$ O_2 . — 0.2780 g Sbst.: 7.90 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.22\%$ $\text{O}_2 = 32.6\%$ d. akt. O_2 .



0.2265 g Sbst.: 38.25 ccm $\text{KMnO}_4 = 13.5\%$ O_2 . — 0.2700 g Sbst.: 9.05 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.62\%$ $\text{O}_2 = 19.4\%$ d. akt. O_2 .

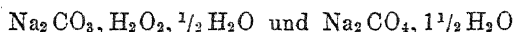
Somit verringert sich die Zahl der peroxydischen Sauerstoff enthaltenden Carbonate, deren Existenz als sicher erwiesen gelten kann, auf folgende Gruppen:

1. Carbonate mit Krystall-wassersuperoxyd, z. B. $\text{Na}_2\text{CO}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$.

2. Monoperoxy-carbonate, z. B. Na_2CO_4 .

3. Percarbonate (Monoperoxy-dicarbonate), z. B. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$.

Die Salze der ersten und zweiten Reihe sind zum Teil einander isomer, und zwar zeigen sie eine Isomerieerscheinung, die man als Koordinations-Isomerie¹⁾ bezeichnen kann. Die Salze



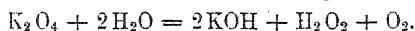
zeigen die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung, aber auch in Lösungen ein verschiedenes chemisches Verhalten. Wie früher gezeigt, scheidet nämlich das Krystall-wasserstoffsuperoxyd-haltige Natrium-

¹⁾ Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1909.

carbonat aus neutraler Jodkalium-Lösung kein Jod aus. das Natriummonoperoxy-carbonat aber scheidet eine Jodmenge aus. die etwa einem Drittel seines aktiven Sauerstoffs entspricht.

Eine andere Art von Isomerie zeigen die Percarbonate. Man kann sie auf zwei verschiedenen Wegen darstellen, durch Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen und durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkaliperoxyde. Die auf beiden Wegen gewonnenen Produkte zeigen bei gleicher Zusammensetzung verschiedene chemische Eigenschaften. Da bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen nur das Kaliumsalz in reiner, krystallisierter Form dargestellt war, so mußten wir, um die Isomerieerscheinung nachzuweisen, auch das entsprechende Kaliumsalz durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumperoxyd gewinnen.

Das geschah auf folgende Weise. In einem kleinen Kolben wurde reines Kalium unter Überleiten trockner, kohlensäurefreier Luft geschmolzen und dann ohne weitere Temperatursteigerung im Luftstrom vollkommen verbrannt. Dabei entstand ein gelbes, lockeres Pulver. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolben mehrere Stunden unter ständigem Überleiten von Luft auf etwa 300° erhitzt. Es bildet sich hierbei eine gelbbraune, zum Teil geschmolzene Masse, die sich leicht vom Kolben löst. Sie erwies sich als ein Gemisch von K_2O_2 und K_2O_4 . Von dem gesamten aktiven Sauerstoff dieses Produktes war nur ein Teil mit saurer Jodkalium-Lösung titrierbar, ein anderer entwich gasförmig. Dieser mußte also volumetrisch bestimmt werden. Der titrimetrisch gefundene aktive Sauerstoff verhielt sich zu Kalium wie 1:2. Man kann daraus schließen, daß dem Kalium-tetroxyd die Konstitutionsformel $K_2O_2 \cdot O_2$ zukommt, daß also 1 Mol. Sauerstoff lockerer gebunden ist als das dritte aktive Sauerstoffatom des Moleküls. Dementsprechend erfolgt die Zersetzung des Oxyds in Wasser nach der Gleichung:



Das bei dieser Darstellung erhaltene Produkt — vielleicht ein Gemisch von K_2O_2 und K_2O_4 — hatte die empirische Zusammensetzung K_2O_3 .

0.2382 g Sbst.: 30.77 ccm $KMnO_4$ = 10.34 % O_2	} 25.86 % O_2 .
28.2 ccm O_2 (21°, 772 mm Hg) = 15.52 % O_2	
0.1940 g Sbst.: 25.4 ccm HCl = 60.2 % K.	} 25.49 % O_2 .
0.1904 g Sbst.: 23.92 ccm $KMnO_4$ = 10.05 % O_2	
22.48 ccm O_2 (21°, 769 mm Hg) = 15.44 % O_2	
0.1625 g Sbst.: 21.05 ccm HCl = 59.5 % K.	

K_2O_3 . Ber. K:O 1:1. Gef. 1:1.05, 1:1.05.

K_2O_2 . Ber. K:titrim. O 1:0.5. Gef. 1:0.42, 1:0.41.

Daß bei diesen Versuchen als Ausgangsprodukt ein Gemisch von K_2O_4 und K_2O_2 und nicht reines K_2O_2 benutzt wurde, war für die Darstellung des Percarbonates ohne Einfluß. Denn bei der Einwirkung der Kohlensäure zersetzte sich K_2O_4 in K_2O_2 , und der überschüssige Sauerstoff entwich gasförmig.

Die Darstellung von $K_2C_2O_6$ erfolgte in der gleichen Weise, wie die von $Na_2C_2O_6$, die oben beschrieben wurde.

1. Darstellung. 0.4016 g Sbst.: 25.8 ccm $KMnO_4 = 5.14\%$ O_2 . — 0.2672 g Sbst.: 21.5 ccm HCl (Methylorange), 2.80 ccm HCl (Phenolphthalein) = 36.9% K, 36.2% CO_2 .

2. Darstellung: 0.1340 g Sbst.: 11.06 ccm $KMnO_4 = 6.60\%$ O_2 . — 0.1857 g Sbst.: 16.9 ccm HCl (Methylorange), 3.40 ccm HCl (Phenolphthalein) = 41.8% K, 37.6% CO_2 .

$K_2C_2O_6$. Ber. K: CO_2 : O 1:1:0.5.
Gef. I. 1:0.87:0.34, II. 1:0.80:0.39.

Das auf diese Weise dargestellte Kaliumpercarbonat verhält sich gegen Jodkalium-Lösung anders als das elektrolytisch gewonnene. Dieses wirkt auf neutrale Jodkalium-Lösung fast quantitativ Jod ausscheidend¹⁾, von dem durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumsuperoxyd erhaltenen Percarbonat aber scheidet nur etwa $\frac{1}{2}$ des aktiven Sauerstoffs Jod aus.

Der gesamte aktive Sauerstoff wurde zunächst durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Dann wurde in der bekannten Weise die Einwirkung auf neutrale 30-prozentige Jodkalium-Lösung untersucht.

1. Darstellung. 0.4016 g Sbst.: 25.8 ccm $KMnO_4 = 5.14\%$ O. — 0.4312 g Sbst.: 9.72 ccm $Na_2S_2O_3 = 1.76\%$ $O_2 = 34.3\%$ d. akt. O_2 .

2. Darstellung. 0.1340 g Sbst.: 11.06 ccm $KMnO_4 = 6.60\%$ O_2 . — 0.1598 g Sbst.: 3.70 ccm $Na_2S_2O_3 = 1.81\%$ $O_2 = 27.4\%$ d. akt. O_2 .

In diesem Verhalten gleicht also das Kaliumpercarbonat dem früher dargestellten Natriumpercarbonat, von dem wir gesehen hatten, daß es ebenfalls nur mit der Hälfte des aktiven Sauerstoffes Jod ausscheidet. Die oben beschriebenen Versuche wurden in der üblichen Weise mit den festen Salzen angestellt, da sich die Percarbonate in Lösungen in Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte umlagern und daher die Unterscheidungsreaktion weniger scharf zeigen, als die festen Stoffe. Um aber den sicheren Nachweis zu führen, daß es sich hier um eine eigentliche chemische und nicht um eine physikalische Isomerie handelt, haben wir die gleichen Versuche schließlich noch mit den Lösungen der Salze wiederholt.

Der gesamte aktive Sauerstoff wurde zunächst durch Titration mit Permanganat bestimmt.

Durch Elektrolyse dargestelltes $K_2C_2O_6$.

0.2468 g Sbst.: 7.80 ccm $KMnO_4 = 2.53\%$ O_2 .

Aus K_2O_2 und CO_2 dargestelltes $K_2C_2O_6$.

0.1110 g Sbst.: 5.90 ccm $KMnO_4 = 4.25\%$ O_2 .

¹⁾ B. 42, 637 [1909].

Die beiden Salze wurden in etwa 20 cem Eiswasser gelöst und zu einer 30-prozentigen Jodkalium-Lösung hinzugesetzt. Und zwar wurden die Versuche mit neutraler Jodkalium-Lösung, mit einer Lösung von Jodkalium in 0.1-n. Salzsäure und in 2-n. Schwefelsäure angestellt. Die erste Lösung reagierte nach erfolgter Jodausscheidung schwach alkalisch, die zweite neutral, die dritte stark sauer.

Durch Elektrolyse dargestelltes $K_2C_2O_6$.

g Sbst.	KJ-Lg. in	ccm $Na_2S_2O_3$	% O_2	% d. akt. O_2
0.1294	H_2O	3.5	2.11	83
0.1494	0.1-n. HCl	4.2	2.30	91
0.1436	2-n. H_2SO_4	4.4	2.39	95

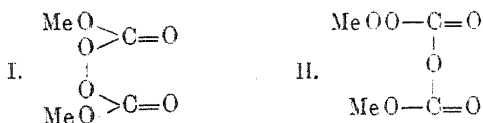
Aus K_2O_2 und CO_2 dargestelltes $K_2C_2O_6$.

g Sbst.	KJ-Lg in	ccm $Na_2S_2O_3$	% O_2	% d. akt. O_2
0.0846	H_2O	1.15	1.06	25
0.1240	0.1 n. HCl	3.4	2.14	50
0.1382	2-n. H_2SO_4	3.6	2.04	48

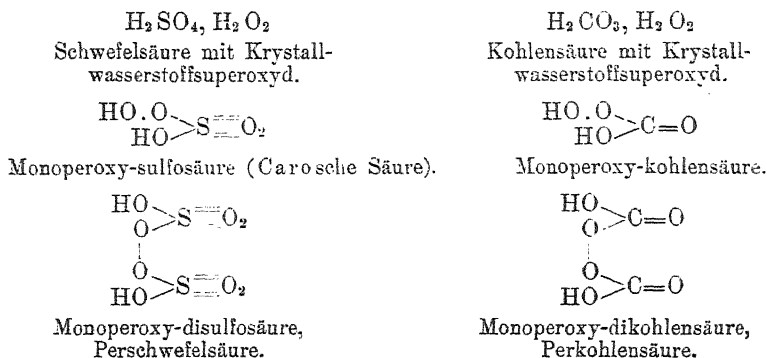
Damit ist also erwiesen, daß die beiden Percarbonate nicht nur in festem Zustand, sondern auch in Lösungen verschiedenes chemisches Verhalten zeigen. Und es entsteht nun die Frage, worin die Konstitutions-Verschiedenheit der beiden Arten von Percarbonaten besteht. Es liegen zwei Erklärungsmöglichkeiten vor: es kann sich entweder um eine Polymerie oder um eine Strukturisomerie handeln.

Von beiden Salzen ist das Molekulargewicht nicht sicher bekannt, und wird sich auch wegen der raschen Zersetzlichkeit in wäßriger Lösung und Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln nicht leicht feststellen lassen. Den Salzen kann daher die einfache Formel KCO_3 oder die Doppelformel $K_2C_2O_6$ zukommen. Das verschiedene Verhalten kann also darauf beruhen, daß dem einen Salze die einfache und dem anderen die doppelte Formel zukommt. Die einfache Strukturformel ist aber nur dann möglich, wenn man den Kohlenstoff in dieser Verbindung 3- oder 5-wertig oder den Sauerstoff 1-wertig annimmt, drei Annahmen, die meines Erachtens unwahrscheinlich sind. Die einfache Formel und die Annahme einer Polymerie-Erscheinung scheiden also aus diesem Grunde aus.

Es bleibt die Annahme einer Strukturisomerie übrig. Für die durch Elektrolyse dargestellten Percarbonate nimmt man in Analogie mit der Perschwefelsäure ziemlich allgemein die Formel I an.



Den aus Alkaliperoxyden und Kohlensäure dargestellten Percarbonaten wird man in Analogie zu den Salzen der Sulfoperoxyssäure, den Perchromaten und anderen Peroxysalzen am besten die Formel II zuschreiben. Damit erscheint die Konstitution der Percarbonate aufgeklärt. Nun tritt auch die Analogie in der Zusammensetzung und Konstitution zwischen den Peroxysäuren des Kohlenstoffs und denen des Schwefels deutlich hervor. Der Einfachheit halber mögen im Folgenden die Formeln der freien Säuren geschrieben werden, obwohl ja diese bisher nur in der Reihe des Schwefels, aber noch nicht in der des Kohlenstoffs bekannt sind:



In allen diesen Fällen ist die Zusammensetzung der Säuren nunmehr sicher bekannt und die Annahme der verschiedenen Konstitution durch das verschiedene chemische Verhalten der Stoffe gerechtfertigt.

482. Richard Möhlau und Alfred Redlich: Über die Kondensation von Parochinonen mit Indolen und Pyrrolen mit β -ständigem Wasserstoff.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der
Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die folgenden Untersuchungen behandeln die Wechselwirkung zwischen *p*-Chinonen und verschiedenen in β -Stellung nicht substituierten Indolen und Pyrrolen.

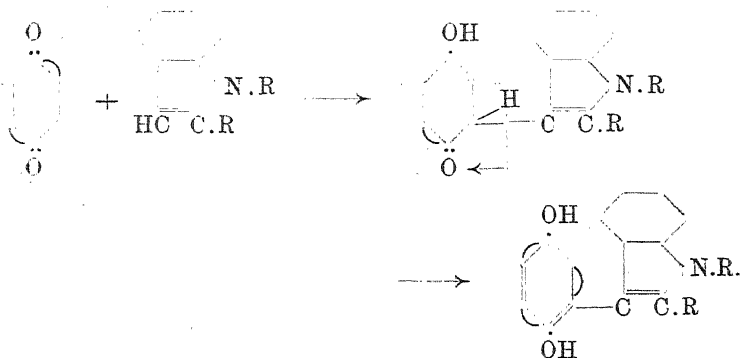
Die Arbeiten von E. Fischer¹⁾, Freund und Lebach²⁾, sowie von W. König³⁾ haben nicht nur die leichte Beweglichkeit von Wasserstoff am β -Kohlenstoff erwiesen, sondern auch festgestellt, daß

¹⁾ B. 19, 2988 [1886]. ²⁾ B. 38, 2640 [1905]. ³⁾ J. pr. [2] 84, 194 [1911].

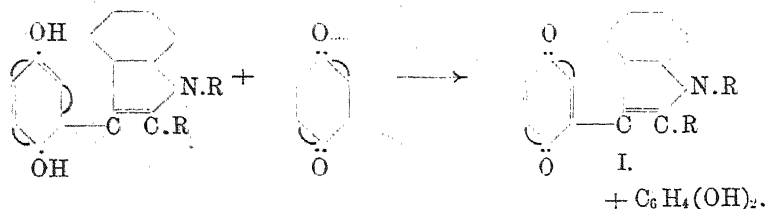
die Indole in verschiedenen Formen, als Indole mit sekundär gebundenem und als Indolenine mit tertiär gebundenem Stickstoff zu reagieren vermögen.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Indole gleich anderen, durch die Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms mit Chinon reaktionsfähigen Verbindungen, mit diesem in erster Linie Additions-, in zweiter Linie Substitutionsverbindungen liefern würden. Dabei waren verschiedene Möglichkeiten zu berücksichtigen.

Tritt das β -Methin-Wasserstoffatom des Indolkörpers in Reaktion und ist sowohl das α -Kohlenstoffatom, als auch das Stickstoffatom mit einem Alkyl-Rest verbunden, so lassen sich in Analogie zur Posnerschen Deutung¹⁾ des Vorgangs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chinon die Reaktionsphasen durch nachstehende Schemata ausdrücken:



Das so entstehende Hydrochinon-Substitutionsprodukt, dessen Zustandekommen ein Analogon in der Bildung von Oxyäthern²⁾ aus Chinonen und Phenolen findet, würde durch ein weiteres Molekül Chinon, das dabei in Hydrochinon übergeht, in das entsprechende Chinon-Substitutionsprodukt verwandelt werden:



¹⁾ A. 336, 103 [1904].

²⁾ Blumenfeld und Friedländer, B. 30, 2564 [1897].

Somit würden 2 Mol. Chinon mit 1 Mol. Indol-Verbindung in Reaktion getreten sein.

Auf die andere Möglichkeit, daß 2 Indol-Moleküle mit 3 Chinon-Molekülen nach Art der Dianilino-chinon-Bildung reagieren könnten, sei, weil nicht zutreffend, nur hingewiesen.

In erster Linie war die Frage zu entscheiden, in welchem molekularen Verhältnis die Indolverbindungen mit Chinon in Reaktion treten.

In zweiter Linie mußte festgestellt werden, ob bei der Wechselwirkung dieser Verbindungen ausschließlich das am β -Kohlenstoff oder das am Stickstoff haftende Wasserstoff-Atom das reaktionsfähige ist. oder ob, was auch denkbar, aber wenig wahrscheinlich wäre, die Reaktion zum Teil im einen, zum Teil im anderen Sinne verläuft.

Bei den zur Entscheidung der ersten Frage unternommenen Versuchen war das Verhältnis der reagierenden Substanzen einmal das von 2 Mol. α -Methylindol zu 3 Mol. Chinon, das andere Mal das von 1 Mol. α -Methylindol zu 2 Mol. Chinon. Die konzentrierte alkoholische Lösung der Verbindungen wurde auf dem Wasserbade so lange zum Sieden erhitzt, bis die eintretende Violettfärbung sich nicht mehr vertiefte. Bei längerem Stehen schieden sich dunkelviolette, bronzeglänzende Nadeln ab. Nach seinen Reaktionen charakterisierte sich das Produkt als eine Chinonverbindung. Bei der Reduktion verwandelte es sich unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome in eine farblose Substanz, die durch Oxydation sehr leicht in die dunkelvioletten Nadeln zurückverwandelt wird und andererseits ein verseifbares Diacetylderivat liefert, also zwei Hydroxyle enthält.

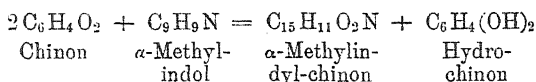
Das Produkt war im Falle des Versuchs mit 2 Mol. α -Methylindol und 3 Mol. Chinon durch α -Methylindol noch stark verunreinigt. Bei diesem Versuch betrug die Ausbeute nur etwa 70% der Theorie, wenn angenommen wird, daß sich gleiche Moleküle Chinon und α -Methylindol zu α -Methylindyl-chinon vereinigt hatten.

Sie war jedoch quantitativ, wenn 1 Mol. α -Methylindol und 2 Mol. Chinon auf einander einwirkten. Dies geht aus Folgendem hervor:

Die quantitative Bestimmung des Reaktionsproduktes ergab im speziellen Falle für den Ansatz 1.31 g α -Methylindol ($\frac{1}{100}$ Mol.) und 2.16 g Chinon ($\frac{2}{100}$ Mol.) in 25 ccm 95-prozentigem Alkohol: 2.06 g α -Methylindyl-chinon.

Es wurde festgestellt, daß 25 ccm 95-prozentiger Alkohol, wenn er die bei diesem Versuch entstandene Menge von 1.10 g Hydrochinon (entsprechend $\frac{1}{100}$ Mol.) enthält, 0.29 g α -Methylindyl-chinon zu lösen vermögen.

Demnach betrug die Gesamtausbeute an α -Methylindyl-chinon 2.35 g. Die theoretische Ausbeute sollte 2.37 g betragen, wenn die Reaktion im Sinne der Gleichung:



verlaufen war.

Zur quantitativen Bestimmung des Hydrochinons wurde das Filtrat im Kohlensäurestrom zur Trockne verdampft. Der gefärbte Rückstand wurde mit Wasser mehrmals ausgekocht, die Lösung im Kohlensäurestrom zur Trockne verdampft und das Hydrochinon gewogen. Dessen Menge betrug 0.89 g, entsprechend 80.9% der Theorie.

Diese Ergebnisse lassen somit die Umsetzung zwischen α -Methylindol und Chinon im Sinne obigen Schemas verlaufend erscheinen.

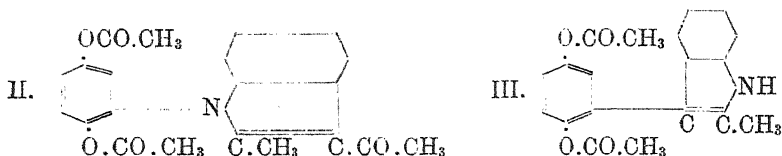
Nun handelte es sich nur noch darum zu entscheiden, ob das am β -Kohlenstoff haftende, oder, was freilich weniger wahrscheinlich ist, das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom in der Indolverbindung das reagierende sei.

Um diese Entscheidung treffen zu können, wurde das N, α -Dimethyl-indol, welches nur in β -Stellung ein unbewegliches Wasserstoffatom besitzt, mit Chinon in Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgte noch glatter als diejenige mit α -Methylindol. Die Ausbeuten an N, α -Dimethyl-indyl-chinon (vergl. Formel I, $R = \text{CH}_3$) und an Hydrochinon waren fast quantitativ.

Hierdurch ist erwiesen, daß bei den Umsetzungen zwischen in β -Stellung nicht substituierten Indolen und Chinon das β -Methin-Wasserstoffatom in Reaktion tritt.

Daß auch bei solchen Indolen, welche weder am Stickstoff noch am β -Kohlenstoff substituiert sind, lediglich das am β -Kohlenstoff haftende Wasserstoffatom das reagierende ist, ergibt sich aus folgendem Versuch.

Unterwirft man das α -Methylindyl-chinon der acetylierenden Reduktion, so müßte, wenn das Iminwasserstoffatom im α -Methylindol reagiert hätte, ein Triacetylhydro-Produkt (Formel II) entstanden sein,



da bekanntlich α -Methylindol vorzugsweise am β -Kohlenstoff acetyliert wird.

Es wurde aber festgestellt, daß sich ein Diacetyl- α -Methylindylhydrochinon gebildet hatte, dem nur Formel III zukommen kann.

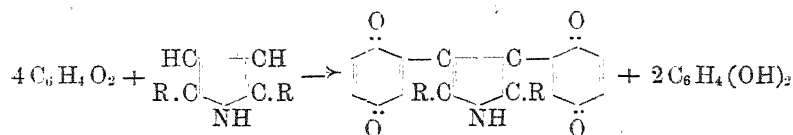
Bezüglich des Verlaufs der Reaktion zwischen Indolen und Chinon ist zu bemerken, daß mit quantitativer Ausbeute N, α -Dimethylindol am schnellsten sich umsetzt. Ebenfalls mit quantitativer Ausbeute, aber langsamer reagiert α -Methylindol. Noch langsamer und mit wenig befriedigender Ausbeute reagiert α -Phenylindol.

Das Indol selbst zeigt, wie die meisten Anfangsglieder homologer Reihen, ein unterschiedliches Verhalten, indem es auf Chinon nur spurenweise einwirkt.

Von im Benzolkern substituierten Indolen wurde das p, α -Dimethylindol in Reaktion gebracht. Es verhielt sich wie das α -Methylindol.

Ein weiterer Beweis für die Reaktionsfähigkeit des β -Methinwasserstoffs in den Indolen konnte durch die Wechselwirkung zwischen Pyrrolen und Chinon erbracht werden.

Wenn nämlich das β -Methinwasserstoffatom das reaktionsfähige in den Indolen ist, so darf erwartet werden, daß die in den beiden β -Stellungen nicht substituierten Pyrrole mit Chinon in dem Verhältnis von 1 Molekül des Pyrrols zu 4 Molekülen des Chinons unter Bildung von 1 Molekül eines 3,4-Dichinonyl-pyrrols und 2 Molekülen Hydrochinon gemäß dem Schema:

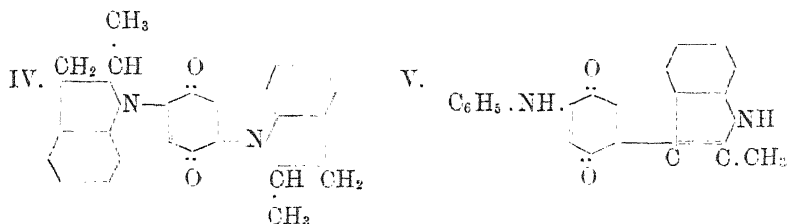


reagieren.

Aus dem 2,5-Dimethyl-pyrrol wurde denn auch das 2,5-Dimethyldichinonyl-pyrrol und aus dem 2,5-Methylphenyl-pyrrol das 2,5-Methylphenyldichinonyl-pyrrol erhalten.

Es ergibt sich hieraus also die merkwürdige Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen Pyrrolen bzw. Indolen einerseits und Chinon andererseits nur ein Kernwasserstoffatom des letzteren durch die Reste der genannten Verbindungen ersetzt wird, während im Gegensatz hierzu ausgesprochene Basen (primäre und sekundäre Amine) mit beweglichem, an Stickstoff gebundenem Wasserstoff zwei Kernwasserstoffatome im Chinon ersetzen. Das unterschiedliche Verhalten dieser Verbindungen ist vielleicht auf die geringere Basizität der Indol- bzw. Pyrrol-Verbindungen zurückzuführen, denn es zeigt sich, daß das durch Addition von 2 Wasserstoffatomen an das α -Methylindol entstehende stärker basische Hydro-methylketol sich nach Art primärer und sekun-

därer Basen mit Chinon unter Bildung von Bis-hydromethylketol-chinon (Formel IV)

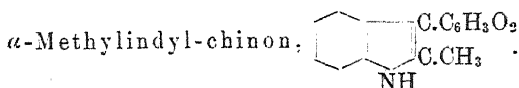


umsetzt.

Posner ist der Ansicht, daß im Chinon zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen vorhanden sind, die unabhängig von einander reagieren. Für die Richtigkeit dieser Ansicht konnte ein Beweis dadurch erbracht werden, daß es gelang, Monoanilino- α -methylindyl-chinon durch Einwirkung von Anilin auf α -Methylindol zu erhalten. Bei der Addition des Anilins an das noch nicht in Reaktion getretene System konjugierter Doppelbindungen wird aller Wahrscheinlichkeit nach diejenige der beiden Möglichkeiten bevorzugt werden, die der vollständigeren Symmetrie entspricht.

Dem Monanilino- α -methylindyl-chinon wird demnach die Formel V zu erteilen sein.

Experimenteller Teil.



2.16 g ($2/100$ Mol.) Benzochinon und 1.31 g ($1/100$ Mol.) α -Methylindol wurden mit 20—25 ccm 95-prozentigem Alkohol zusammengebracht und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Reaktion trat schon in der Kälte ein, indem sich die Lösung rotbraun färbte und diese Färbung nach wenigen Minuten von schmutzigrot über rotviolett in blauviolett überging. Aus der violetten Krystalle abscheidenden Lösung war nach mehrstündigem Stehen das α -Methylindyl-chinon in drusenförmigen Gruppen von Nadeln ausgefallen, die, abfiltriert und aus Essigäther umkrystallisiert, bronzeglänzende Nadeln bildeten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwendet wurden. Die Ausbeute war quantitativ. Beim Eindampfen der Rohmutterlauge im Kohlensäurestrom hinterblieb eine mit einigen blauen Stellen durchsetzte graue Masse. Daraus konnten durch Umkrystallisieren Krystalle erhalten werden, die sowohl

den Schmelzpunkt, als auch die übrigen Eigenschaften des Hydrochinons zeigten.

α -Methylindyl-chinon schmilzt bei ungefähr 185°. Es ist am leichtesten in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Aceton, weniger leicht in Eisessig löslich, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers mit einer wäßrigen Lösung von Aminoguanidinnitrat, so schlägt die Farbe der Lösung in braun um, und auf Zusatz von wäßrigem Ammoniak fallen rote Flocken eines Kondensationsproduktes aus, das sich jedoch in reiner Form nicht isolieren läßt. Bei der Einwirkung von festem Natriumnitrit auf eine Eisessiglösung von α -Methylindyl-chinon tritt momentan eine Aufhellung der blauvioletten Lösungsfarbe ein. Durch Reduktion des Farbkörpers mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung verschwindet die Farbe unter Bildung des Leukokörpers. Versetzt man das Reduktionsprodukt mit Chinon, so tritt sofort die blauviolette Farbe der ursprünglichen Verbindung wieder auf. Chinon oxydiert also die α -Methylindyl-hydrochinon-Verbindung zum entsprechenden α -Methylindyl-chinon-Derivat, indem es selbst zu Hydrochinon reduziert wird.

$C_{15}H_{11}O_2N$. Ber. C 75.95, H 4.64, N 5.91.

Gef. ¹⁾ » 75.99, » 4.78, » 5.83, 5.78.

Spaltung des α -Methylindyl-chinons. 1 g des Additionsprodukts wurde in einem 1/2-Liter-Rundkolben mit 40 cem 40-prozentiger wäßriger Kalilauge versetzt und die so erhaltene Suspension auf dem Sandbade während 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde das schmierige Gemisch, in welchem man das Methylketol durch den Geruch deutlich wahrnehmen konnte, mit heißem Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das Methylketol über und kann im Destillat durch die Fichtenspanreaktion nachgewiesen werden. Die zurückbleibende, noch warme Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der Schmierer durch zwei übereinander gestellte Faltenfilter filtriert. Im oberen Filter befand sich noch ein Wattebausch.

Versetzt man das in dieser Weise erhaltene Filtrat mit Eisenchlorid-Lösung, so beobachtet man blau bis rotviolette Färbungen, was auf die Anwesenheit einer phenolartigen Verbindung, vielleicht des Oxychinons, hindeutet, dessen Isolierung jedoch nicht gelingen konnte.

Die Spaltung war daher sehr wahrscheinlich nach der Gleichung verlaufen:



Diacetylderivat des α -Methylindyl-hydrochinons. 1 g α -Methylindyl-chinon wurde in einem mit Rückflußkühler versehenen Wittschen Kolben in 30 g Acetanhydrid gelöst, die Lösung mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 3 g Zinkstaub versetzt und das Gemisch im Ölbad während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich violette Lösung entfärbte sich allmählich

¹⁾ Die ausführlichen Angaben über die Analysen sind in der Dissertation von A. Redlich: Über Additionsreaktionen der Parabenzochinone, Dresden 1911, enthalten.

und gleichzeitig sammelte sich am Boden des Gefäßes ein schwach gefärbtes Öl an. Das Reaktionsgemisch wurde mit dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt, wobei sich das Acetyl-Produkt als gelbes Öl abschied. Durch Reiben der Gefäßwände und Stellen in Eis konnte das Öl nach einiger Zeit krystallinisch erhalten werden. Zur Reinigung wurde der gelb gefärbte Körper in siedendem 95-prozentigem Alkohol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis eben eine Trübung entstand, und hierauf filtriert. Auf weiteren Zusatz von Wasser schieden sich nach dem Erkalten Gruppen von weißen Nadeln ab.

Ausbeute quantitativ. In Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff lösen sie sich schon in der Kälte leicht, in Petroläther sind sie schwer, in Ligroin noch schwerer löslich und krystallisieren daraus in prachtvollen, zentrisch gruppierten, weißen Nadeln. Schmp. 132°. Gegen wäßrige Alkalien ist das Diacetyl-Produkt ziemlich beständig, während es beim Behandeln mit Salzsäure leicht zu α -Methylindyl-hydrochinon verseift wird. Dies kann man dadurch erkennen, daß Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel in der verseiften Lösung einen blauen Niederschlag von α -Methylindyl-chinon erzeugen.

$C_{19}H_{17}O_4N$. Ber. C 70.59, H 5.26, N 4.34.

Gef. » 70.52, » 5.40, » 4.26.

N-Methyl- α -methylindyl-chinon.

2.16 g Chinon, gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol, wurden zu 1.45 g *N*-Methyl- α -methylindol in 5 ccm absolutem Alkohol gegeben. — Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen hatte die Lösung eine dunkel blauviolette Farbe angenommen. Die nach 12 Stunden abgeschiedenen derben Nadeln wurden filtriert, mit heißem Ligroin gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bildete der Körper violett-schwarze Nadeln, welche im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie schmelzen bei ungefähr 160°. Ausbeute 90 % der Theorie.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des α -Methylindyl-chinons sehr ähnlich, doch ist er in allen angeführten Lösungsmitteln etwas schwerer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.

Gef. » 76.60, » 5.42, » 5.56.

α -Methylindyl-toluchinon. 2.44 g Toluchinon wurden in 25 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst, die berechnete Menge α -Methylindol zugesetzt und auf dem Wasserbade 2 Stunden im Sieden erhalten. Dabei farbte sich die Lösung erst rotbraun, nach einiger Zeit dunkel rotviolett und schließlich blauviolett. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit violette Nadeln ab, die mit Petroläther gewaschen wurden.

Aus Essigäther krystallisierte der Körper in langen, rotvioletten Nadeln, die im Trockenschrank bei 80° und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie schmelzen unter Zersetzung bei ungefähr 195°. Ausbeute 80 % der theoretischen.

In Aceton und Pyridin ist das Produkt schon in der Kälte leicht löslich, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig löst es sich beim Erwärmen leicht, in heißem Petroläther und Ligroin ist es fast unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit alkoholischer Kalilauge sofort grün, nach kurzem Aufkochen schägt die Farbe in schmutzig-gelb um. Chlorkalk-Lösung ruft in der alkoholischen Lösung eine rotviolette nach einigen Augenblicken eine rotbraune, später schmutzig-gelbe Färbung hervor, welche nach und nach fast ganz verschwindet. Versetzt man die Eisessiglösung in der Wärme mit Zinkstaub, so tritt unter Entfärbung Reduktion ein; in gleicher Weise wirken Natriumamalgam, Natriumbisulfit und salzsaure Zinnchlorür-Lösung. Die dabei entstandene Hydroverbindung nimmt durch Oxydationsmittel die ursprüngliche Farbe wieder an.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.
Gef. » 76.39, » 5.46, » 5.46.

Diacetyl- α -methylindyl-toluhydrochinon. Zur Überführung in die entsprechende Diacetylhydro-Verbindung wurde 1 g α -Methylindyl-toluquinon in der 30-fachen Menge Essigsäureanhydrid zur Lösung gebracht und mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 3 g Zinkstaub versetzt. Der Ansatz war zunächst blauviolett, beim Kochen trat ein Farbumschlag nach rosa und gelb ein. Die Umsetzung war in etwa zwei Stunden beendet. Hierauf wurde mit der dreifachen Menge heißen Wassers versetzt und das sich abscheidende Öl erkalten gelassen, welches nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Das erstarrte Produkt wurde abfiltriert, in 95-prozentigem Alkohol gelöst und durch Tierkohle entfärbt. Aus der heißen, mit Wasser verdünnten Lösung schied sich die Acetyl-Verbindung in voluminösen, unscharf begrenzten, weißen, Nadeln aus. Bei einigen Ansätzen jedoch fiel auch hier zunächst ein Öl aus, das erst nach längerem Stehen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von viel Ligroin und wenig Essigäther. Ausbeute 70 % der Theorie.

Die Acetylverbindung bildet farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Sie ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Ligroin und Petroläther schwer löslich. Durch Salzsäure wird sie zur entsprechenden Hydrochinon-Verbindung verseift.

$C_{20}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.15. Gef. N 3.95.

α -Phenylindyl-chinon. 1.93 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) α -Phenylindol wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, dann die Lösung von 2.16 g

($\frac{2}{100}$ Mol.) Benzochinon in 25 ccm Alkohol zugegeben und 10 Stunden lang auf dem Wasserbade in lebhaftem Sieden erhalten, dann weitere 50 ccm Alkohol hinzugefügt und noch 6 Stunden erhitzt. Das so erhaltene Produkt war durch Phenylindol immer noch stark verunreinigt. Zur Beseitigung dieser Beimengung wurde das Rohprodukt mit einem großen Überschuß von Schwefelkohlenstoff mehrfach ausgekocht. Ausbeute an Rohprodukt 0.80 g, entsprechend 40 % der Theorie.

Die alkoholische Mutterlauge hinterließ nach völligem Verdunsten im Kohlensäurestrom ein bläulich-gelbes Produkt. Ihm konnte durch heißes Wasser eine graue Masse entzogen werden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren Hydrochinon vom Schmp. 169° ergab.

Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildet das α -Phenylindylchinon silberglänzende, blaue Nadeln, die eine fächerartige Gruppierung zeigen. Schmelzpunkt bei ungefähr 205° . In Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig lösen sie sich ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht, in Ligroin schwer. Alkoholische Kalilauge ruft in der alkoholischen Lösung des Produktes eine rein grüne Färbung hervor, die beim Erhitzen in eine schmutzig-gelbe übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich analog den anderen Indol-Derivaten mit grüner Farbe.

$C_{20}H_{13}O_2N$. Ber. C 80.27, H 4.35.

Gef. » 80.02, » 4.58.

2.5-Dimethylindyl-chinon. 2.5-Dimethylindol und Chinon wurden (im Molekularverhältnis 1:2) getrennt in heißem Äthylalkohol gelöst und die Dimethylindol-Lösung zu der des Chinons gegeben. Im ersten Augenblick trat schon eine rotviolette Färbung auf, die aber bald in eine blauviolette überging. Nach einstündigem Erhitzen nahm die Ausscheidung violetter Nadeln nicht mehr zu. Ausbeute 90 % der Theorie.

Reinigen läßt sich das Produkt durch Umkrystallisieren aus Essigäther, woraus es sich in violettschwarzen, bronzeglänzenden Nadeln abscheidet. Sie schmelzen unter Zersetzung bei ungefähr 201° . In Ligroin und Petroläther ist die Verbindung sehr schwer löslich, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther leichter. Die alkoholische Lösung wird durch Reduktionsmittel entfärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.41.

2.5-Dimethylindyl-toluchinon.

$\frac{1}{200}$ Mol. 2.5-Dimethylindol und $\frac{2}{100}$ Mol. Toluchinon wurden in absolutem Alkohol gelöst und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Bereits nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen konnte das Auftreten einer rotvioletten Färbung beob-

nachtet werden, die nach und nach dunkler wurde und schließlich in blauschichtig-violett überging. Die bei längerem Stehen sich abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Ligroin die Mutterlauge entfernt und aus Essigäther umkrystallisiert. Die Verbindung fiel dabei in dünnen, rotviolettten Nadeln aus. Sie zersetzt sich beim Erhitzen. Ein Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen. Ausbeute 90 % der theoretischen.

$C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.21.

3.4-Dichinonyl-2.5-dimethyl-pyrrol.

Dem Molekularverhältnis 4 : 1 entsprechend, wurden 8.64 g Chinon in 80 ccm Alkohol in der Hitze, ferner 1.90 g Dimethylpyrrol in 15 ccm Alkohol in der Kälte gelöst. Die Chinon-Lösung wurde auf etwa 30° erkalten gelassen und sodann langsam zu der Pyrrol-Lösung zugesetzt, hierbei trat augenblicklich eine braune Färbung auf. Nach etwa 20 Minuten begann an dem oberen Rande der Flüssigkeit die Abscheidung brauner Kryställchen. Ausbeute 30 % der theoretischen.

Führte man die Reaktion in der Hitze aus, so schied sich ein öliges Produkt in fast quantitativer Menge ab. Die alkoholische Mutterlauge hinterließ nach dem völligen Eindampfen im Kohlensäurestrom ein graubraun gefärbtes, krystallisiertes Produkt; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser konnte es durch den Schmp. 169° und durch die Überführbarkeit in Chinon mit Hydrochinon identifiziert werden.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in kaltem Pyridin gelöst, von einem kleinen, unlöslichen Anteil abfiltriert, die Lösung erwärmt und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die zunächst fallenden schmierigen Produkte wurden abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Nach abermaligem Umfällen aus Pyridin wurde die Substanz mit Alkohol gewaschen, dann 6 Stunden lang bei 120° und schließlich über Nacht im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Pyrrol-Derivat bildet so ein mikrokrySTALLINISCHES, schwarzes Pulver, von dem ein Schmelzpunkt nicht festgestellt werden konnte. Die Verbindung ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, mit Ausnahme von Pyridin und Eisessig, in denen sie sich sehr leicht löst. Konzentrierte Schwefelsäure löst schwer, in der Kälte mit rotbrauner Farbe, in der Wärme geht die Farbe in schmutzig-braun über.

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.80.

3.4-Dichinonyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

4.32 g Chinon wurden in 45 ccm Alkohol gelöst, mit der alkoholischen Lösung von 1.55 g Methyl-phenyl-pyrrol zusammengebracht und während einer halben Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Zuerst war die Reak-

tionsflüssigkeit blauviolett gefärbt, sie nahm jedoch nach dem Erkalten eine rotviolette Farbe an. Nach längerem Stehen schied sich das Produkt in braunschwarzen Flocken ab. Zur Reinigung wurde die Verbindung in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nun wurde abfiltriert und erkalten gelassen. Durch zweimaliges Ausspritzen mit Wasser konnte die Verbindung aschefrei erhalten werden. Die Ausbeute betrug 1.80 g entsprechend 48 % der Theorie.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen. In Pyridin ist sie schon in der Kälte leicht löslich. In Methyl- und Äthylalkohol, Aceton löst sie sich beim Erwärmen mit dunkelrotvioletter Farbe; in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform ist sie unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrotviolett.

$C_{23}H_{15}O_4N$. Ber. N 3.80. Gef. N 3.62.

Bis-hydromethylketol-chinon, $C_6H_2O_2(C_9H_{10}N)_2$ (Formel IV).

Die Lösung von 3.24 g Chinon in 30 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 2.66 g Hydromethylketol in 10 ccm Alkohol vereinigt, wobei sofort eine schmutzig-braune Färbung auftrat, welche innerhalb zweistündigen Erhitzens in rotbraun überging. Nach längerem Stehen schieden sich kleine, braune Nadeln in reichlicher Menge ab; diese wurden abfiltriert und mit heißem Ligroin gut gewaschen. Aus Essigäther krystallisierte die Verbindung in gut ausgebildeten, braunen Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigten sie den konstanten Schmp. 187°. Ausbeute 60 % der Theorie.

In Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sind sie leicht löslich, in Ligroin und Petroläther schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Die rotbraune, alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung gelb. Durch reduzierende Mittel, wie Zink und Salzsäure, wird die alkoholische Lösung entfärbt, Oxydationsmittel regenerieren die Färbung.

$C_{24}H_{22}O_2N$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.43.

Bis-monomethylanilino-chinon, $C_6H_2O_2[N(CH_3).C_6H_5]_2$.

2.14 g Monomethylanilin wurden in wenig Alkohol in der Kälte, ferner 3.24 g Chinon unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Chinonlösung wurde zu der des Monomethylanilins gegeben und das Gemisch 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach längerem Stehen schieden sich rotbraune Blättchen mit blauem Flächenschimmer in reichlicher Menge ab. Ausbeute 80 % der Theorie.

Die Anilino-Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig; aus

letzterem krystallisiert sie in rotbraunen, metallglänzenden Blättchen, welche unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist fuchsinrot. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Anilid reduziert.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 75.47, H 5.66, N 8.81.
Gef. » 75.31, » 5.83, » 8.72.

Anilino- α -methylyndyl-chinon, $C_6H_5.NH.C_6H_2O_2.C_9H_3N$
(Formel V).

2.37 g α -Methylyndyl-chinon wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (Molekularverhältnis 2 : 1) vereinigt, in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die blauviolette Farbe der Lösung änderte sich fast gar nicht und ging erst gegen Ende der angegebenen Zeit in eine braunrote über. Nach längerem Stehen hatte sich am Boden des Gefäßes ein Niederschlag abgesetzt, der noch viel unverändertes Methylyndyl-chinon enthielt, dessen Entfernung ziemliche Schwierigkeiten hat. Sie erfolgte folgendermaßen: Wenn man die alkoholische Lösung in der Hitze vorsichtig mit Wasser ausspritzte, so fiel zunächst nur das Ausgangsmaterial, von dem heiß abfiltriert wurde. Beim Erkalten des Filtrats fiel dann ein Gemisch, das in der Hauptsache aus dem Reaktionsprodukt bestand, dem aber immer noch Ausgangsmaterial beigemischt war. Wiederholte man jedoch die geschilderte Behandlung noch zweimal, so erhielt man ein Produkt, das als einheitlich angesehen werden konnte.

Die so gereinigte Verbindung bildet strahlige Gruppierungen von braunen Nadeln. Diese sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch reduzierende Mittel entfärbt, Oxydationsmittel rufen die ursprüngliche Färbung wieder hervor.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.83, H 4.87, N 8.54.
Gef. » 77.08, » 4.84, » 8.43.

Bis-tetrahydrochinolino-chinon, $C_6H_2O_2(C_9H_{10}N)_2$.

2.66 g Tetrahydrochinolin und 3.24 g Chinon wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung nahm schon in der Kälte eine rotbraune Färbung an, die nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in dunkelrotviolett überging. Nach längerem Stehen schieden sich verästelte Gruppen von braunen Nadeln aus, welche abfiltriert und mit Essigäther gut ausgewaschen wurden. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Toluol erhielt man die Verbindung in

braunen, metallglänzenden Nadeln vom Schmp. 189° . Ausbeute 45 % der Theorie.

Die Substanz ist schwer löslich in Ligroin, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Aceton, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen sind mehr oder weniger rotbraun gefärbt. Aus der Lösung in Eisessig fällt der Körper durch Alkalien wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rein violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in rotbraun, dann braun, schließlich grünlichbraun übergeht. Beim Versetzen mit noch mehr Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung unverändert aus, wobei sich die Lösung gleichzeitig entfärbt.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.41.

Bis-tetrahydro-*p*-toluchinolino-chinon, $C_6H_2O_2(C_{10}H_{12}N)_2$.

$\frac{3}{100}$ Mol. Benzochinon wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und $\frac{2}{100}$ Mol. Tetrahydro-*p*-toluchinolin zugegeben. Die anfangs schmutzig-blaue Lösung färbte sich innerhalb zweistündigen Erhitzens blauviolett. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich zu Gruppen gehäufte, braune Nadeln ab, welche filtriert und mit heißem Essigäther gut ausgewaschen wurden. Ausbeute 40 % der Theorie.

Aus Toluol krystallisiert die Verbindung in schön ausgebildeten, dunklen Würfeln mit grünem Oberflächenglanz, die in ihrer Farbe dem Parafuchsin sehr ähnlich sind. Schmp. 197° . Sie sind wenig löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Ligroin, besser in Aceton, leicht in Chloroform, Benzol und Toluol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

$C_{25}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 7.26. Gef. N 7.16.

483. G. Tammann:

Zur Molekulargewichtsbestimmung krystallisierter Stoffe.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Die physikalischen und chemischen Gasgesetze ermöglichen bekanntlich die Molekulargewichtsbestimmung der Stoffe im gasförmigen Zustande, denn ihre Gesamtheit führt zur Überzeugung, daß gleiche Volumen verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten. Durch diese Erkenntnis ist das Fundament jeder Molekulargewichtsbestimmung gegeben.

Die Übertragung der Regel von Avogadro auf gelöste Stoffe mit ihren Folgen ist allgemein bekannt.

Weniger ins allgemeine Bewußtsein ist die Methode gedrungen, auf Grund deren wir entscheiden können, ob eine Flüssigkeit aus den Gasmolekülen besteht, oder ob sich bei der Kondensation der Flüssigkeiten aus Gasen neue Molekülarten gebildet haben.

Auf diesem Gebiete hat wohl van der Waals 1876 den ersten Schritt getan. Van der Waals kam, gestützt auf ein gründliches Studium der Erscheinungen der Verdampfung und Kondensation zu dem Schluß, daß in der Regel sich das Molekulargewicht bei der Kondensation eines Gases zu einer Flüssigkeit nicht ändert. Für die Entscheidung jedoch, ob eine Änderung des Molekulargewichts beim Übergang von Dampf zu einer Flüssigkeit eintritt, bedarf es, wenn man van der Waals folgt, einer recht genauen Kenntnis der Abhängigkeit des Volumens vom Druck und von der Temperatur in einem ziemlich umfangreichen Zustandsgebiete.

Daher sind einfache Methoden sehr begrüßt worden, die uns aus der Änderung einer experimentell leicht bestimmbaren Eigenschaft zu schließen gestatten, ob eine Flüssigkeit nur aus den Gasmolekülen besteht, oder ob sie neben diesen in merklichen Mengen noch Moleküle enthält, die sich bei der Kondensation des Dampfes durch Polymerisation gebildet haben.

Von diesen Methoden erfreut sich mit Recht eines besonderen Rufes die von Eötvös¹⁾ herrührende Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus der Temperaturänderung der Oberflächenspannung, eine Methode, deren Wesen und Leistungsfähigkeit im Folgenden dargelegt werden soll.

Die Oberflächenspannung γ einer Flüssigkeit kann man aus der Steighöhe h in einem Capillarrohr vom Durchmesser r leicht berechnen; es gilt

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d,$$

wo d die Dichte der Flüssigkeit für die Temperatur, auf die sich die Steighöhe h bezieht, bedeutet. Die Oberfläche eines Gr-Mols einer Flüssigkeit ist offenbar proportional $(Mv)^{2/3}$, wenn M das Molekulargewicht in g und v das spezifische Volumen der Flüssigkeit bedeuten.

Die Oberflächenspannung mal der Oberfläche eines Gr-Mols ist die Oberflächenenergie, wenn man unter dieser Energie die zur Bildung der Oberfläche eines kugelförmigen Mols einer Flüssigkeit verbrauchte Arbeit versteht; daher ist das Produkt $\gamma \cdot (Mv)^{2/3}$ proportional der molekularen Oberflächenenergie. Nun hat Eötvös gezeigt, daß diese Arbeit bei einem Teil der Flüssigkeiten sich mit der Temperatur linear ändert, und daß diese Änderung von der Natur der Flüssigkeit un-

¹⁾ Eötvös, W. 27, 452 [1886].

abhängig ist. Für einen anderen Teil der Flüssigkeiten gelten diese einfachen Gesetze nicht. Bei diesen wächst die Änderung von $\gamma(Mv)^{2/3}$ mit der Temperatur, und die Änderungen selbst sind bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden.

Eine erweiterte Erfahrung hat gelehrt, daß bei Flüssigkeiten, für die

$$1. \quad -\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt} > 2.0$$

ist, dieser Ausdruck unabhängig von der Temperatur ist, während, wenn der Ausdruck

$$2. \quad -\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt} < 2.0$$

ist, derselbe mit steigender Temperatur größere Werte annimmt, sich also den normalen Werten nähert.

Die Flüssigkeiten, für welche die Ungleichung 1. gilt, sind die normalen Flüssigkeiten, deren Molekulargewicht mit dem ihres Dampfes übereinstimmt, die Flüssigkeiten, für welche die Ungleichung 2. besteht, sind die assoziierten, welche neben den normalen Molekülen, die in überwiegender Menge den Dampf bilden, noch in erheblicher Menge polymerisierte Moleküle enthalten.

In den beiden Ungleichungen besitzen wir ein Kriterium dafür, ob bei der Kondensation von Dämpfen zu Flüssigkeiten eine merkliche Polymerisation eintritt oder nicht.

Man hat versucht, einen Schritt weiter zu gehen und das mittlere Molekulargewicht assoziierter Flüssigkeiten dadurch zu bestimmen, daß man die Änderung der molekularen Oberflächenenergie assoziierter Flüssigkeiten mit einem Faktor multiplizierte, der diese gleich der der normalen Flüssigkeiten macht. Dieser Assoziationsfaktor, welcher die Gültigkeit des Gesetzes von Eötvös auch für assoziierte Flüssigkeiten erzwingt, sollte, multipliziert mit dem normalen Molekulargewicht des Dampfes, das mittlere Molekulargewicht der Flüssigkeit angeben. Da aber auch bei normalen Flüssigkeiten der Eötvössche Temperaturkoeffizient in ziemlich weiten Grenzen schwankt, und daher sein Wert für die betreffende assoziierte Flüssigkeit, falls sie normal wäre, unbekannt ist, so sind die so berechneten mittleren Molekulargewichte mit größter Vorsicht aufzunehmen.

Dazu kommt, daß sich bei der Kondensation eines Dampfes nicht nur die Mengen eines, sondern die mehrerer durch Polymerisation entstandener Molekülarten vermehren können; daher gelangt man zu einer Gleichung mit mehreren Unbekannten, die wahrscheinlich gelöst werden könnte, wenn man noch die Gesetze anderer Eigenschaften, die der Verdampfungswärme, der Änderung des Volumens mit dem

Druck und der Temperatur, der Viscosität usw. hinzuziehen würde. Man kommt hier zu derselben Aufgabe, die für Wasserdampf von W. Nernst¹⁾ und für Schwefeldampf von G. Preuner²⁾ gelöst wurde.

Es existieren nun Erfahrungssätze, aus denen man Schlüsse auf den molekularen Aufbau von Krystallen und damit auch auf das Molekulargewicht der Krystallmoleküle selbst ziehen kann.

Hierzu aber müssen einige Resultate aus der Gleichgewichtslehre³⁾ vorausgeschickt werden.

Ihren Zustandsdiagrammen nach kann man die Stoffe in zwei Arten einteilen. In den Zustandsdiagrammen der ersten Art schneiden sich weder die Dampfdruckkurven verschiedener Krystallformen, noch ihre Schmelzkurven. Es bleibt also im ganzen Zustandsgebiet die Reihenfolge der Stabilitäten der verschiedenen Krystallformen erhalten. Ein solches Zustandsdiagramm gibt Fig. 1. Der einen Art von Dampf 1 und der einen Art von Flüssigkeit 2 entspricht eine Dampfdruckkurve der Flüssigkeit 1, 2, während den beiden thermisch von einander verschiedenen Krystallarten 3 und 3' die beiden Schmelzkurven 2, 3; 2, 3' und ebenso die beiden Sublimationskurven 1, 3 und 1, 3' entsprechen.

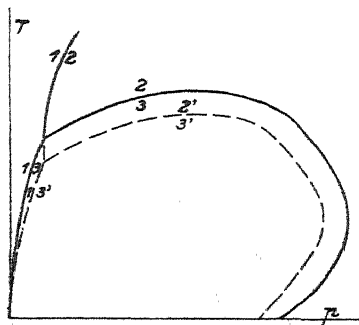


Fig. 1.

In den Zustands-Diagrammen der zweiten Art schneiden sich entweder die Sublimationskurven der beiden Krystallformen oder ihre Schmelzkurven oder sowohl die Sublimationskurven wie die Schmelzkurven. In dieser Art von Zustands-Diagrammen bleibt nicht im ganzen Zustandsfelde die eine Krystallart 4 instabiler als die andere Krystallart 3, sondern jede Krystallart hat ein Zustandsfeld, in dem sie absolut stabil ist. Die Erfahrung lehrt ferner, daß außer den beiden Krystallarten, die in einem gewissen Zustandsfelde absolut stabil sind, noch andere Formen auftreten können, welche im ganzen Zustandsfelde anisotroper Zustände instabil sind. Das Zustands-Diagramm für diesen etwas komplizierteren Fall stellt Fig. 2 dar.

¹⁾ Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellschaft 1909, Nr. 15, S. 313.

²⁾ Ph. Ch. 68, 129 [1910].

³⁾ Tammann, Zur Thermodynamik der Einstoffsysteme I und II, Nachrichten der Kgl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, 1911.

Wir haben zwei Krystallarten 3 und 4, jede derselben hat ihr Zustandsfeld, in dem sie absolut stabil ist. Dementsprechend schneiden sich die beiden Schmelzkurven 2, 3 und 2, 4. In diesen Schnittpunkt muß stets noch eine dritte Gleichgewichtskurve, die Umwandlungskurve, eintreffen, in deren Punkten die beiden Formen 3 und 4 mit einander im Gleichgewicht sind.

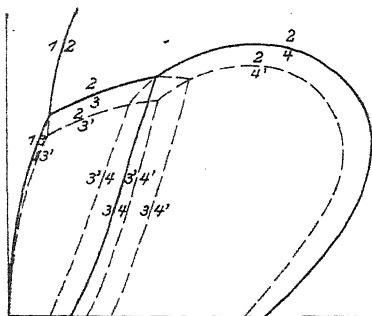


Fig. 2.

3 und 4 verlaufen und zwar ziemlich nahe und fast parallel den Schmelzkurven der Formen 3 und 4. Entsprechendes gilt für die Umwandlungskurven. Außerdem gibt es noch zwei neue Umwandlungskurven, auf denen die Formen 3' und 4 und 3 und 4' mit einander ins Gleichgewicht kommen. Infolgedessen existieren 4 Tripelpunkte, in denen je 2 Formen mit ihren identischen Schmelzen im Gleichgewicht sind. Aber hierauf wollen wir nicht weiter eingehen.

Man übersieht, daß die alte Einteilung der Stoffe in di-, tri- und polymorphe nicht hinreicht, denn Dimorphismus kann etwas ganz Verschiedenes sein. Man kann es mit zwei Formen zu tun haben, deren Stabilitätsbeziehung sich einmal ändert, das andere Mal aber in der ganzen pT -Ebene erhalten bleibt.

Die eine Art Polymorphismus, das Auftreten total instabiler Formen, ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, eine sehr verbreitete Erscheinung. Meinen Erfahrungen nach kann man, wenn sich nur die Schmelze des betreffenden Stoffes genügend tief unterkühlen läßt, in der Regel noch mindestens eine instabile Form fassen, ähnlich wie es Th. Zincke¹⁾ gelang, die erste instabile Form des Benzophenons zu erhalten.

Wir dürfen also, gestützt auf die Erfahrung, annehmen, daß bei jedem Stoff außer einer stabilen Krystallform noch mehrere zu ihr stets instabile Formen existieren. Viel seltener sind die Stoffe, welche in zwei stabilen Formen zu krystallisieren vermögen, deren Zustands-Diagramme also Umwandlungskurven besitzen. Den beschriebenen Verhältnissen wird auch das Klassifikationsprinzip von O. Lehmann, der die polymorphen Formen auf Grund der Irreversibilität bzw. Reversibilität ihrer Umwandlungen in monotrope und enantiotrope Formen einteilte,

¹⁾ Th. Zincke, A. 159, 377.

nicht immer ganz gerecht. Obwohl die Reversibilität der Umwandlungen mit der Stabilität der betreffenden Formen im engen Zusammenhange steht, so decken sich doch diese beiden Begriffe nicht. Zweckentsprechender ist es, den Begriff der »Krystallgruppe« einzuführen.

Wenn ein Stoff ein Zustands-Diagramm von der Art der Fig. 1 hat, so krystallisiert ein solcher Stoff nur in Formen einer Krystallgruppe; zu solch einer Krystallgruppe gehört eine stabile und eine Reihe instabiler, thermisch verschiedener Formen. Ein Stoff, dem aber das Zustands-Diagramm Fig. 2 zugehört, krystallisiert in 2 Krystallgruppen; jede von diesen Krystallgruppen besteht wieder aus einer stabilen und einer Reihe instabiler Krystallarten. Wenn das Zustands-Diagramm des Stoffes bekannt ist, so ist es leicht zu entscheiden, zu welcher Krystallgruppe die betreffende instabile oder stabile Form gehört, wir brauchen nur von dem Satz: daß sich die gleichartigen Gleichgewichtskurven der Formen einer Krystallgruppe, wie z. B. die Schmelzkurven, unter einander nie schneiden, Gebrauch zu machen.

Es entsteht nun die Frage, in welcher Beziehung steht die Zahl von Krystallgruppen verschiedener Stoffe zur Molekularkonstitution dieser Stoffe im flüssigen Zustande?

Diese Frage kann auf Grund der Erfahrung beantwortet werden. Wir besitzen ja Kennzeichen, die uns die Frage zu entscheiden erlauben, ob eine Flüssigkeit normal oder assoziiert ist, und wissen, daß die Zahl der Krystallgruppen gleich ist der Anzahl von Zustandsfeldern absolut stabiler Krystallformen.

In der folgenden Tabelle sind für 29 Stoffe, deren Zustands-Diagramme vom Schmelzpunkt bis mindestens $t = 0^{\circ}$ und vom Druck $p = 1$ bis 3000 kg pro 1 qcm ausgearbeitet worden sind, folgende Angaben verzeichnet: 1. die Anzahl der Krystallgruppen, 2. die Anzahl der instabilen Formen, 3. der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $= \frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$, 4. eine Bemerkung über die Art der Änderung dieser Größe mit der Temperatur; die Angabe $\frac{d^2\gamma(Mv)^{2/3}}{dt^2} = 0$ sagt, daß die molekulare Oberflächenenergie geradlinig mit wachsender Temperatur abnimmt, während das Zeichen — angibt, daß dieselbe schneller als geradlinig mit steigender Temperatur abnimmt, und 5. sind die Namen der Beobachter, von denen die Angaben über die Änderung der molekularen Oberflächenenergie mit der Temperatur herrühren, verzeichnet.

Diese rühren her von Ramsay und Shields (Ph. Ch. **12**, 433), Longinescu (Ann. Scient. Jassy. **1904**), Feustel (Ann. d. Phys. **16**, 61), Dutoit-Fridrich (C. r. **180**, 327), Verschaffelt (Verslag, Amsterdam **1895**) und von Hrn. Dr. R. Thibaut.

Stoffe	Anzahl der Krystall- gruppen	Anzahl der instabilen Formen	$-\frac{d\gamma(M_v)^{2/3}}{dt}$	$\frac{d^2\gamma(M_v)^{2/3}}{dt^2}$	Beobachter
1. Wasser	2	2	0.88	—	R.—Sh.
2. Essigsäure	2		0.90	—	R.—Sh.
3. Ameisensäure	1		0.90	—	R.—Sh.
4. Schwefel	2	4	1.51		L.
5. Phenol	2		1.80	—	Th.
6. Palmitinsäure	1		1.60	0?	Th.
7. Formanilid	1	1	1.66	—	Th.
8. <i>p</i> -Toluidin	1		1.91	0?	Th.
9. <i>o</i> -Kresol	2		1.93	0?	Th.
10. Laurinsäure	1		2.00	0	Th.
11. Anilin	1		2.05	0	R.—Sh.
12. Tetrachlorkohlenstoff	1	1?	2.10	0	R.—Sh.
13. Menthol	1	2	2.12	0	Th.
14. <i>p</i> -Chlortoluol	1		2.15	0	R.—Sh.
15. Äthylendibromid	1		2.20	0	R.—Sh.
16. Kohlensäure	1+1??		2.22	0	V.
17. Nitrobenzol	1		2.23	0	R.—Sh.
18. <i>p</i> -Kresol	1		2.24	0	F.
19. <i>p</i> -Dichlorbenzol	1		2.31	0	Th.
20. Naphthalin	1		2.29	0	D. Fr.
21. <i>p</i> -Xylol	1		2.34	0	Th.
22. Benzol	1		2.37	0	R.—Sh.
23. Acetophenon	1		2.40	0	Th.
24. Anethol	1		2.48	0	Th.
25. Myristinsäure	1		2.53	0	Th.
26. Diphenylamin	1		2.62	0	Th.
27. Benzophenon	1	2	2.63	0	D. Fr.
28. Benzylanilin	1		2.70	0	Th.
29. Veratrol	1	1	2.97	0	Th.

Man ersieht aus der Tabelle: 1. daß aus normalen Flüssigkeiten, deren Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie also größer als 2.00 ist, und bei denen dieser Koeffizient unabhängig von der Temperatur ist, immer nur die Formen einer Krystallgruppe krystallisieren, und 2. daß aus assoziierten Flüssigkeiten, für die der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie kleiner als 2 ist, und bei denen sich derselbe mit der Temperatur ändert, häufig, nicht immer, die Formen zweier Krystallgruppen sich ausscheiden.

Die Erfahrung, daß aus normalen Flüssigkeiten immer nur die Formen einer Krystallgruppe krystallisieren, ist von besonderer Bedeutung. Sie sagt uns, daß sich das Molekulargewicht bei der Krystallisation ebenso wie bei der Kondensation der Dämpfe dieser Flüssigkeiten nicht ändert. Würde sich bei diesen Stoffen das Molekulargewicht

bei der Krystallisation in beliebiger Weise ändern, dann wäre ein Unterschied in der Zahl der Krystallgruppen normaler und assoziierter Flüssigkeiten nicht zu erwarten. Er könnte nur bestehen, wenn bei der Krystallisation aller Flüssigkeiten immer und immer wieder dieselbe Polymerisation eintreten würde. Diese Annahme ist aber offenbar überflüssig. Man kommt also zum Schluß, daß sich bei der Krystallisation normaler Flüssigkeiten das Molekulargewicht nicht ändert, daß in ihren Krystallformen die Moleküle des Gaszustandes die Raumgitter besetzen.

Nun lehrt die Krystallographie, daß es eine große, aber begrenzte Anzahl von Raumgittern gibt; man hat wohl zu erwarten, daß für eine Molekülarart eines der Raumgitter die stabilste Anordnung der Moleküle ergibt; dann existieren noch andere Raumgitter, in denen diese Molekülarart angeordnet werden kann, wobei aber die Stabilitäten dieser Anordnungen in einer bestimmten Reihenfolge abnehmen, bis man zu solchen Anordnungen gelangt, die nicht mehr existenzfähig sind. Die Maximalzahl instabiler Formen desselben Stoffes wird also nie sicher zu bestimmen sein, was ja auch der Erfahrung, wie wir gesehen haben, entspricht.

Außer der Anordnung gleicher Moleküle zu verschiedenen Raumgittern und der dadurch bedingten Bildung einer Krystallgruppe gibt es noch eine zweite Ursache des Polymorphismus, nämlich die Ordnung verschiedener Moleküle desselben Stoffes in dasselbe oder in verschiedene Raumgitter. Jede Molekülarart kann sich in mehreren Raumgittern verschiedener Stabilität krystallbildend betätigen und so eine Krystallgruppe für sich bilden. Offenbar haben wir bei assoziierten Flüssigkeiten höchstens so viel Krystallgruppen zu erwarten, als es Molekülararten in dieser assoziierten Flüssigkeit gibt. Aber hier kann eine Beschränkung der Zahl der Krystallgruppen aus folgenden Gründen eintreten.

Eine assoziierte Flüssigkeit besteht aus mindestens zwei Molekülararten, deren Molekulargewichte sich wie zwei ganze Zahlen zu einander verhalten. Die Geschwindigkeiten der Umwandlungen beider Molekülararten ineinander sind in der Regel sehr groß. In einem Punkt der Schmelzkurve ist die Flüssigkeit mit einer der beiden Molekülararten gesättigt, die bei Wärmeentziehung zur Ausscheidung gelangt. Durch die Ausscheidung wird das Gleichgewicht zwischen den beiden Molekülararten gestört; es stellt sich aber dank der großen Geschwindigkeit der Umwandlung sofort wieder her. Infolgedessen kann die Krystallisation sich bei einem bestimmten Zustandspunkt vollenden, weil die Konzentration der Flüssigkeit an den krystallbildenden Molekülen bis zum Schluß der Krystallisation eine ganz

bestimmte ist. Wenn nun bei kleinem Druck die Flüssigkeit schon an der Molekülart kleineren Molekularvolumens gesättigt ist, so daß sich schon bei kleinen Drucken die Moleküle kleineren Volumens krystallbildend betätigen, dann kann die Molekülart mit größerem Molekularvolumen bei höheren Drucken erst recht nicht zur Krystallbildung gelangen, denn mit wachsendem Druck vermehrt sich in der Flüssigkeit die Molekülart kleineren Molekularvolumens, indem die Flüssigkeit an Molekülen größeren Molekularvolumens verarmt. Nur wenn bei kleinen Drucken die Flüssigkeit mit Molekülen größeren Molekularvolumens gesättigt ist, können die Formen zweier Krystallgruppen zur Abscheidung aus der Flüssigkeit gelangen; denn nur dann würden sich bei kleinen Drucken aus den Molekülen größeren Volumens und, wenn infolge der Drucksteigerung eine Verarmung an diesen Molekülen eingetreten ist, bei höheren Drucken aus Molekülen kleineren Volumens Krystalle aufbauen. Dann aber treten im Diagramm zwei Sättigungskurven, zwei Schmelzkurven, auf, die sich im Tripelpunkt, in den die Umwandlungskurve eintritt, schneiden.

Aus diesem Grunde fehlen bei der Ameisensäure, der Palmitinsäure, dem Formanilid und dem *p*-Toluidin die Äste der Schmelzkurven, auf denen die Molekülart mit größerem Volumen zur Abscheidung kommt, und daher haben wir bei diesen Stoffen das Auftreten nur je einer Krystallgruppe zu verzeichnen.

Die Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen ist eine sehr zeitraubende Arbeit, die außerdem nicht vollständig ausgeführt werden kann, weil man nicht über genügend druckfeste Gefäße verfügt. Zudem verursacht aber auch die kurze Lebensdauer vieler instabiler Formen unüberwindliche Schwierigkeiten. Daher müssen wir uns noch nach anderen Kriterien umsehen, welche die Zugehörigkeit einer instabilen Form zu einer bestimmten Krystallgruppe erkennen lassen.

Als solche Kennzeichen sind das spezifische Volumen v und die Schmelzwärmen R_p zu verwerten.

Wenn für die spezifischen Volumen der Krystallformen einer Gruppe, deren Stabilitäten in der Reihenfolge 3, 3' und 3'' abnehmen, die Reihenfolge

$$v_3'' > v_3' > v_3$$

und für ihre Schmelzwärmen die Reihenfolge

$$R_3 > R_3' > R_3''$$

gilt, dann gehören die drei Formen aller Wahrscheinlichkeit nach zu einer Krystallgruppe. Wird aber durch irgend eine weitere Form der Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der empirisch durch die Umwandlungsfähigkeit der Formen in einander bestimmten Reihenfolge der Stabilitäten und der Reihenfolge der spezifischen Volumen

und Schmelzwärmen gestört, so gehört die störende Form aller Wahrscheinlichkeit nach in eine andere Krystallgruppe, und die betreffende Schmelze muß assoziiert sein. Diese Regel läßt sich zurzeit nicht streng beweisen, wohl aber sehr wahrscheinlich machen¹⁾. Die bisherige Erfahrung hat Ausnahmen von diesen Regeln nicht feststellen können.

Die Aufgabe der Molekulargewichtsbestimmung von Krystallarten, die aus normalen Flüssigkeiten krystallisieren, ist also als gelöst zu betrachten; für solche Krystallarten haben wir ja anzunehmen, daß das Molekulargewicht der die verschiedenen Raumgitter besetzenden Moleküle mit dem der Gasmoleküle identisch ist.

Die Erfahrung, daß aus nicht assoziierten Flüssigkeiten immer nur die Formen einer Krystallgruppe entstehen, lehrt auch, daß jedes der betreffenden Raumgitter immer nur von einer Molekülart besetzt wird. Dieser Schluß ist auch auf assoziierte Flüssigkeiten auszu-dehnen. Man hat sich also den molekularen Aufbau eines aus einer assoziierten Flüssigkeit gebildeten Krystalls einfacher vorzustellen, als den molekularen Aufbau der Flüssigkeit selbst. Während die assoziierte Flüssigkeit eine Mischung von mindestens zwei Molekülarten darstellt, besteht jeder aus ihr sich ausscheidende Krystall aus einer einzigen Molekülart. Die Bildung eines Mischkrystalls, in dem zwei Raumgitter mit zwei verschiedenen Molekülarten, oder ein Raumgitter mit zwei verschiedenen Molekülarten desselben Stoffes besetzt sind, ist wahrscheinlich eine seltene Erscheinung, die man, wenn die Geschwindigkeit der Umwandlung beider Molekülarten in einander nicht groß ist, daran erkennen würde, daß die Schmelzung oder die Umwandlung sich bei konstantem Druck in einem Temperaturintervall oder bei konstanter Temperatur in einem Druckintervall vollziehen würde. Fände man bei der Krystallisation einer normalen Flüssigkeit diese Erscheinung, so wäre die betreffende Krystallart als Mischkrystall anzusprechen, wenn seine Krystallisationsgeschwindigkeit dem Wärme-fluß entspricht. Bei assoziierten Flüssigkeiten wäre aber dieser Schluß nicht aus dem Charakter der Schmelzung, sondern aus dem der Umwandlung zu ziehen, da bei der Krystallisation assoziierter Flüssigkeiten, in denen die Vorgänge der Bildung und Spaltung von Polymolekülen sich langsam vollziehen, auch durch Änderung der Molekular-konzentration in der Flüssigkeit eine Änderung der Temperatur oder des Druckes während der Krystallisation bedingt werden könnte. Die Tatsache, daß die Krystallisation normaler Flüssigkeiten sich nach Ausschluß fremder Stoffe immer bei einer ganz bestimmten Tempe-

¹⁾ Tammann, Der Polymorphismus. Nachrichten der Kgl. Ges. der Wiss. zu Göttingen, 1911.

ratur vollzieht, oder daß der Schmelzpunkt solcher Krystalle immer ein scharfer ist, lehrt, daß die gebildeten Krystalle wahrscheinlich nur aus einer Molekülart bestehen, denn würden sich Mischkrystalle in jenem Sinne bilden, so wäre zu erwarten, daß hin und wieder die Bildung der Polymolekel aus der normalen Flüssigkeit langsam verläuft, was die Auffindung eines intervallartigen Schmelzpunktes zur Folge hätte.

Bei assoziierten Flüssigkeiten ist die Molekulargewichtsbestimmung der Krystallarten auf die der Flüssigkeiten zurückgeführt und findet zugleich mit der Frage nach der Molekularzusammensetzung assoziierter Flüssigkeiten, deren Stand anfangs geschildert wurde, ihre Lösung. Denn wenn außer den Molekulargewichten noch der Wärmehalt oder das Volumen der Molekülarten einer assoziierten Flüssigkeit bekannt ist, so kann man auch die Krystallart, deren Zustandsfeld bei tieferen Temperaturen resp. höheren Drucken liegt, bezeichnen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

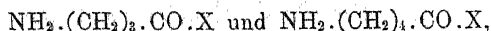
484. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntnis der Aminosulfone und verwandter Verbindungen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November 1911.)

Die Ähnlichkeit zwischen Ketonen und Sulfonen, die auch in der Bezeichnung zum Ausdruck kommt, veranlaßte uns, zu prüfen, ob gewisse Reaktionen, die an Amino-ketonen beobachtet worden sind, sich auch bei Amino-sulfonen wiederfinden.

Besonders die γ - und δ -Aminoketone,



zeigen ja in dem Maße die Tendenz, intramolekular Wasser abzuspalten und in Pyrroline resp. Tetrahydropyridine überzugehen, daß Reaktionen, welche zu den genannten Ketonen führen sollten, an ihrer Stelle die erwähnten heterocyclischen Basen ergeben¹⁾.

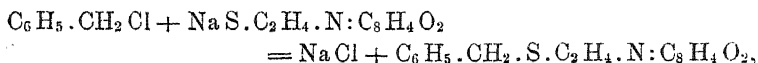
Vielleicht konnten also auch Aminosulfone bei geeignetem Abstand zwischen SO_2 und NH_2 in ähnlicher Weise reagieren.

Wir wollen vorausschicken, daß sich eine solche Kondensation mit dem vorliegenden Material noch nicht hat durchführen lassen,

¹⁾ A. Lipp, A. 289, 199 [1896]; R. Hielscher, B. 31, 277 [1898]; S. Gabriel, teilweise mit J. Colman, B. 41, 513, 2010 [1908]; 42, 1240, 1242 ff., 4059 [1909].

und geben im Folgenden eine Beschreibung der Verfahren bzw. Verbindungen, welche zur Gewinnung der fraglichen Amine führen sollten resp. geführt haben.

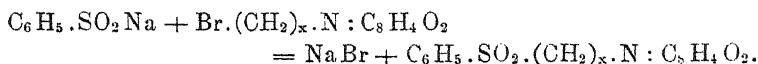
Sieht man ab von der Darstellung des Methyl-sulfonäthyl-amins $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ ¹⁾ aus $\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ und Ammoniak, so sind alle übrigen Aminosulfone in der Weise erhalten worden, daß man zuerst die entsprechenden Sulfide in Form ihrer Phthalyl-Derivate, $\text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, bereitete, diese alsdann zu Sulfonen, $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, oxydierte und durch Hydrolyse von der Phthalsäure befreite. Zur Gewinnung der genannten Sulfide setzt man entweder nach W. Michels²⁾ Alkylhalogenid mit Phthalimido-mercaptan-natrium um, z. B.:



oder läßt, wie es W. Schneider³⁾ gelegentlich der interessanten Synthese des Cheirolins (Goldlacksamen-Öls) getan hat, Natrium-Alkylmercaptan mit Bromalkyl-phthalimid,

$\text{R} \cdot \text{SNa} + \text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 = \text{NaBr} + \text{R} \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_x \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$,
reagieren.

Wir haben uns teils dieser Verfahren bedient, teils um die lästige Oxydation der Sulfide zu den Sulfonen zu umgehen, die wenigstens in der aromatischen Reihe leicht zugänglichen Sulfinsäuren als Natriumsalze mit Halogenalkyl-phthalimiden umgesetzt, z. B.:



Ein anderer Weg zu denselben Körpern schien durch die Beobachtungen in der Reihe der Aminoketone vorgezeichnet: wie man die Phthalylverbindungen der letzteren z. B. aus Phthalyl-glycylchlorid, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, und Benzol (+ AlCl_3), gewinnt, sollte sich Phthalyl-taurylchlorid, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, ebenfalls mit Benzol umsetzen lassen: dies war aber nicht zu erreichen.

Nachstehend die experimentellen Einzelheiten und zwar zunächst die Darstellung von

Phthalyl-taurylchlorid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$.

2.8 g Phthalyl-taurin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und 5.2 g Pentachlorphosphor werden im Fraktionierkölbchen gemischt und gelinde erwärmt, bis sich das Ganze unter Salzsäureabgabe verflüssigt hat.

¹⁾ G. Walter, B. 27, 3047 [1894]. ²⁾ B. 25, 3050 [1892].

³⁾ Habilitationsschrift Jena 1910; s. auch Max Müller, Über Abkömmlinge des β -Amino-äthylmethylsulfids, Inaug.-Diss. (Jena), Weida i. Thür. 1910.

Dann destilliert man im Vakuum bei 100° das Phosphoroxychlorid ab, wobei der Rückstand krystallinisch erstarrt. Aus siedendem Benzol schießt die Substanz in oblongen Platten an, welche bei 160° schmelzen.

0.1602 g Sbst.: 0.1379 g BaSO₄. — 0.1604 g Sbst.: 0.0845 g AgCl.

C₁₀H₈NO₂SOCl. Ber. Cl 12.98, S 11.69.

Gef. » 13.03, » 11.84.

Das Chlorid ist im Vakuum unzersetzt destillierbar und selbst gegen heißes Wasser sehr beständig.

Beim Erwärmen oder Stehenlassen seiner benzolischen Lösung mit Chloraluminium ließ sich eine Bildung des weiter unten beschriebenen Sulfons, C₆H₅.SO₂.C₂H₄.N:C₈H₄O₂, nicht feststellen. Ebenso war kein krystallinisches Produkt zu erzielen, als Anisol statt des Benzols verwendet wurde.

Dagegen reagiert das Chlorid (1.2 g), wenn man es mit 16 ccm Holzgeist, welcher 0.12 g Natrium gelöst enthält, 2 Stdn. schüttelt: Der scheinbar unveränderte Brei liefert nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Holzgeist silberglänzende, bei 103—104° schmelzende, halogenfreie Blättchen von

Phthalyl-aurin-methyläther, C₈H₄O₂:N.C₂H₄.SO₃.CH₃.

0.1490 g Sbst.: 0.1345 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NSO₃. Ber. S 11.90. Gef. S 12.42.

Benzoyl-aurin, C₆H₅.CO.NH.C₂H₄.SO₃H.

In der Hoffnung, aus der genannten Verbindung ein reaktionsfähigeres Chlorid zu gewinnen, wurde sie, die bisher als Sirup¹⁾ beschrieben ist, mit überschüssigem Pentachlorphosphor erwärmt, dann bei 100° vom Phosphoroxychlorid befreit und der verbliebene Sirup mit Eiswasser unter Kühlung verrieben, wobei er schließlich in ein Krystallpulver zerfällt. Dies ist offenbar eine Chlorverbindung, doch wird sie nach dem Absaugen auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure schmierig und zerfließt zuletzt zu einem Sirup. Nach längerem Stehen erstarrt er zu einer radialfaserigen Masse, die aus Essigester allmählich in rhombischen Tafeln vom Schmp. 165—166.5° anschießt, sich leicht in Alkohol und Wasser löst, halogenfrei ist und aus Benzoylaurin besteht:

0.1226 g Sbst.: 0.1250 g BaSO₄.

C₉H₁₁NSO₄. Ber. S 13.97. Gef. S 14.03.

¹⁾ S. Gabriel und Ph. Heymann, B. 23, 160 [1890].

β -Aminoäthyl-phenyl-sulfon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1.4 g Benzolsulfinsäure werden mit 16 ccm 90-proz. Alkohol, der 0.23 g Natrium enthält, gelöst, mit 2.5 g Bromäthyl-phthalimid versetzt und im Druckrohr 5 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres fällt ein Krystallpulver (0.6 g) aus, das aus 6 ccm Eisessig oder viel Alkohol in derben Nadeln und Blättern vom Schmp. $185\text{--}185.5^\circ$ anschießt. Sie bestehen aus

Phthalimidoäthyl-phenyl-sulfon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.0731 g Sbst.: 0.0523 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NSO}_4$. Ber. S 10.16. Gef. S 9.84.

Zur Abspaltung des Phthalyl-Rests wurde die Verbindung durch Lösen mit warmer Kalilauge und etwas Alkohol und Füllen mit Salzsäure zunächst in die zugehörige krystallinische Amidsäure verwandelt und diese mit 10-proz. Salzsäure gekocht; dabei bildete sich aber das ursprüngliche Phthalimidoäthyl-phenyl-sulfon zurück. Letzteres (2.5 g) wurde daher mit je 12.5 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure $2\frac{1}{2}$ Stdn. im Rohr auf 140° erhitzt; die nach dem Verdünnen mit Wasser filtrierte Lösung gab eingedampft eine Krystallmasse (1.5 g), die aus 3 ccm Alkohol umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln des Chlorhydrats von β -Aminoäthyl-phenyl-sulfon,

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$,

darstellte. Schmp. $155\text{--}155.5^\circ$.

0.1404 g Sbst.: 0.1482 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NSO}_2\text{Cl}$. Ber. S 14.44. Gef. S 14.52.

γ -Aminopropyl-phenyl-sulfon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1.4 g Benzolsulfinsäure in 16 ccm 90-proz. Alkohol, der 0.2 g Natrium enthielt, wurde mit 3.1 g Jodpropyl-phthalimid 6 Stunden gekocht, die schwach gelbliche Lösung mit etwas Schwefelsäure entfärbt, mit Wasser gefällt und die Fällung aus 10 ccm 90-proz. Alkohol in rhombischen Blättern und Nadeln (2 g) vom Schmp. 126° (Sinterung von ca. 115° ab) gewonnen. Das vorliegende γ -Phthalimidopropyl-phenyl-sulfon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ergab:

0.1398 g Sbst.: 0.0994 g S.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NSO}_4$. Ber. S 9.72. Gef. S 9.77.

Die Abspaltung des Säure-Restes wurde ebenso wie bei der vorher beschriebenen Äthylverbindung vorgenommen und lieferte das salzsaure γ -Aminopropyl-phenyl-sulfon, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$, in rhombischen Plättchen vom Schmp. 222° .

0.1404 g Sbst.: 0.1402 g BaSO_4 . — 0.1441 g Sbst.: 0.0880 g AgCl .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NSO}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 15.08, S 13.58.

Gef. » 15.10, » 13.74.

Die Lösung des Chlorhydrats gibt mit Chlorplatin eine krystallinische Fällung und läßt auf Zusatz von starker Kalilauge das freie Amin als Öl ausfallen. Letzteres mischt sich mit Wasser, reagiert stark alkalisch, zerfällt unter Schwärzung beim Erhitzen über freier Flamme unter gewöhnlichem Druck, ist aber im Vakuum unzersetzt destillierbar; mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

β -Aminoäthyl-phenyl-sulfid, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die zugehörige Phthalyl-Verbindung, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird erhalten, wenn man 1.1 g Phenylmercaptan in 15 ccm Alkohol und 4.5 ccm 2.3-fachnormaler alkoholischer Kalilauge mit 2.5 g Bromäthyl-phthalimid $\frac{1}{2}$ Stunde kocht und dann mit Dampf den Alkohol verjagt. Das verbleibende Öl (A) erstarrt, wird auf Ton gestrichen und gibt aus Petroläther lange, gestreifte Nadelchen vom Schmp. 59—60°.

0.1273 g Sbst.: 0.1050 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$. Ber. S 11.31. Gef. S 11.34.

Zur Abspaltung des Säurerestes wird das Rohprodukt (A) mit Kalilauge unter Erwärmen gelöst, daraus mit Salzsäure die entstandene Amidsäure krystallinisch gefällt, gewaschen und mit 10 Thl. 10-proz. Salzsäure bis zur Lösung 1 Stunde gekocht. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Lösung liefert eingedampft das Chlorhydrat des β -Aminoäthyl-phenyl-sulfids, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ (1.4 g), das aus 5 ccm Aceton in quadratischen Plättchen anschießt, von ca. 110—120° zu sintern beginnt und bei 160—161° schmilzt.

0.1442 g Sbst.: 0.1096 g AgCl . — 0.1026 g Sbst.: 0.1238 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NSCl}$. Ber. Cl 18.73, S 16.89.

Gef. » 18.79, » 16.60.

β -Aminoäthyl-methyl-sulfid, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$.

Die zugehörige Phthalyl-Verbindung, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, vom Schmp. 90° konnte durch einstündiges Kochen von 2 g Mercaptophthalimid in 26 ccm Holzgeist, 0.23 g Natrium enthaltend, mit 1.5 g Jodmethyl erhalten werden und zeigte die von Max Müller¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Desgleichen das daraus bereitete Aminoäthyl-methyl-sulfid.

Anhang.

Verhalten des Mercapto-phthalimids gegen Salpetersäure.

Während das genannte Mercaptan durch alkoholische Jodlösung nahezu quantitativ in das zugehörige Disulfid $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2$

¹⁾ Inaug.-Dissert. (Jena), Werda i. Thür., 1910.

übergeführt wird¹⁾, das sich durch Salpetersäure leicht zu Phthalyltaurin, $C_8H_4O_2:N.C_2H_4.SO_3H$, oxydieren läßt²⁾, gewinnt man durch direkte Einwirkung der Säure auf das Mercaptan unter folgenden Bedingungen ein anderes Produkt.

2 g Phthalimido-mercaptan werden mit 8 ccm Salpetersäure ($d = 1.2$) auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt; unter Gasentwicklung und Schmelzen entsteht ein vorübergehend rötliches, dann allmählich farbloses Gerinnsel, welches nach Zusatz von 4 ccm stärkerer Salpetersäure ($d = 1.4$) durch schnelles Erwärmen über der Flamme in Lösung gebracht wird. Diese erstarrt beim Erkalten, meist unter vorangehender öligler Trübung, zu einem Krystallbrei (0.8 g), den man absaugt und durch Umkrystallisieren aus 50-proz. kochender Essigsäure in silberglänzenden, oft rechtwinkligen Blättchen vom Schmp. $155-156^\circ$ gewinnt (0.5 g). Den Analysen zufolge liegt

Phthalimidoäthyl-disulfoxyd, $(C_8H_4O_2:N.C_2H_4)_2S_2O_3$, vor.

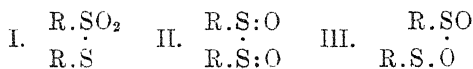
0.1512 g Sbst.: 0.3019 g CO_2 , 0.0514 g H_2O . — 0.1609 g Sbst.: 0.1693 g $BaSO_4$. — 0.1611 g Sbst.: 8.2 ccm N (16° , 767 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O_6S_2$. Ber. C 54.05, H 3.60, S 14.41, N 6.31.

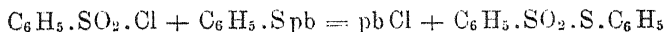
Gef. » 54.45, » 3.77, » 14.47, » 6.01.

Dies Disulfoxyd ist also analog dem Phenyl-disulfoxyd $(C_6H_5)_2S_2O_3$, entstanden, das in geringer Menge bei der Behandlung von Phenylmercaptan mit Salpetersäure auftritt. (Otto, Pauly.)

Für die Konstitution dieser Körperklasse³⁾ kommen die Formeln



in Betracht, von denen I (Thiolsulfonester) die geringste Wahrscheinlichkeit hat, da unter anderem die Synthese des Phenylidisulfoxyds aus Benzolsulfochlorid und Thiophenolblei gemäß der Gleichung



nicht gelang³⁾.

Ebensowenig vermochten wir, Phthalyl-taurylchlorid mit Natriummercaptophtalimid zu obigem Phthalimidoäthyl-disulfoxyd umzusetzen.

¹⁾ B. 24, 1122 [1891]. ²⁾ B. 24, 1116 [1891].

²⁾ Vergl. hierzu die Arbeiten von O. Hinsberg, B. 36, 109 [1903], 41, 2837, 4294 [1908]; Fromm und de Seixas Palma, B. 39, 3308 [1906]. Siehe auch Th. P. Hilditch, C. 1911, I, 642; II, 671.

³⁾ Pauly und Otto, B. 10, 2183 [1877].

Zur Abspaltung der Phthalsäure wurde 1 g Disulfoxyd mit 3 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig 2 Stunden auf 140° erhitzt. Die von der abgeschiedenen Phthalsäure abfiltrierte Lösung gab nach dem Eindampfen auf Zusatz von Natriumpikrat-Lösung eine krystallinische Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 204° schmolz und sich durch die Analysen

0.1546 g Sbst.: 0.1225 g BaSO₄. — 0.1652 g Sbst.: 0.1925 g CO₂, 0.0418 g H₂O.

C₁₆H₁₈N₈O₁₁S₂. Ber. C 31.48, H 2.95, S 10.49.

Gef. » 31.78, » 2.81, » 10.90,

als Diaminodiäthyl-disulfid-Pikrat, [NH₂.C₂H₄.S—]₂, 2C₆H₅N₂O₇, ergab, das nach V. Coblentz¹⁾ bei 198—200° schmelzen soll.

Aus dem Disulfoxyd ist also unter dem Einfluß der Salzsäure Disulfid (neben anderen Produkten, denn die Ausbeute war nur gering) entstanden. Ebenfalls zum (Phenyl)-Disulfid führt bekanntlich die Einwirkung des Alkalis auf Benzoldisulfoxyd, wobei außerdem benzolsulfinsaures Alkali sich bildet. Die freie Sulfinsäure ist aber gegen heiße Säuren unbeständig. Dasselbe gilt von der nunmehr zu beschreibenden

Phthalimidoäthyl-sulfinsäure, C₈H₄O₂:N.CH₂.CH₂.SO₂H.

Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigt das Disulfoxyd in benzolischer Lösung gegen Aluminiumchlorid:

2 g Phthalimido-disulfoxyd in 200 ccm heißem trockenem Benzol werden mit 2 g Chloraluminium (pulverig) 20 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Dann fügt man unter Schütteln etwas Wasser hinzu und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab. Die im Kolben verbliebene wäßrige Lösung wird vom Harz abfiltriert, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit etwas Salzsäure versetzt, worauf sich eine zarte Krystallmasse abscheidet (0.25 g). Der Körper bildet silberglänzende Blättchen aus heißem Wasser, schmilzt bei 149—149.5° unter Aufschäumen und hat die Zusammensetzung einer Phthalimido-äthyl-sulfinsäure, C₈H₄O₂:N.(CH₂)₂.SO₂H.

0.1823 g Sbst.: 0.1746 g BaSO₄. — 0.1080 g Sbst.: 0.1052 g BaSO₄. — 0.1634 g Sbst.: 0.3001 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 6 ccm N (16°, 747 mm).

C₁₀H₉NO₄S. Ber. C 50.20, H 3.76, N 5.85, S 13.39.

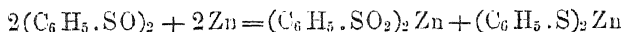
Gef. » 50.07, » 3.90, » 5.58, » 13.40, 13.17.

Die Substanz löst sich leicht in Ammoniak und fällt daraus durch Säuren wieder aus. Selbst in kaltem Wasser ist sie ziemlich löslich.

¹⁾ B. 24, 2133 [1891].

Andere Darstellungen der Sulfinsäure.

1. *Aus Disulfoxyd und Zinkstaub.* Im Hinblick auf die Beobachtung von C. Pauly und R. Otto¹⁾, nach der Benzoldisulfoxyd in Alkohol durch Zinkstaub gemäß der Gleichung

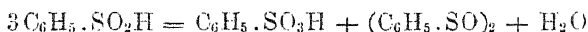


in Benzolsulfinsäure und Phenylmercaptan gespalten wird, kochten wir fein verteiltes Phthalimido-disulfoxyd (8 g) mit 700 ccm 96-proz. Alkohol und Zinkstaub am Rückflußkühler, wobei das Gemisch nach ca. 10 Minuten breiig wurde. Nach ca. $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen wurde das Ganze abgekühlt und abgesogen, das Ungelöste (A) mit ca. $\frac{1}{2}$ l Wasser aufgekocht und heiß filtriert, das heiße Filtrat mit Schwefelwasserstoff entzinkt und im Vakuum bei 50° eingedampft. Der krystallinische Rückstand lieferte, aus wenig kochendem Wasser umkrystallisiert, ca. 2 g der erwarteten Phthalimidoäthyl-sulfinsäure vom Schmp. 149—149.5°.

2. *Aus Phthalyl-taurylechlorid und Zinkstaub.* 1 g feingepulvertes Chlorid wird mit ca. 5 g Zinkstaub und 40 ccm 96-proz. kaltem Alkohol geschüttelt und dann unter Schütteln auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten gekocht, wobei ein Brei entsteht. Die nach dem Erkalten abgesogene Masse liefert, wenn man sie ebenso, wie das Produkt (A) des vorigen Versuches behandelt, gleichfalls Phthalimidoäthyl-sulfinsäure. — Daß die

Spaltung der Phthalimidoäthyl-sulfinsäure

mit Salzsäure zu der noch unbekannten Aminoäthyl-sulfinsäure, $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SO}_2\text{H}$, führen würde, war nicht wahrscheinlich, da die Benzolsulfinsäure durch Wasser und noch schneller durch Salzsäure nach Pauly und Otto (l. c.) gemäß der Gleichung



in Benzolsulfosäure und Benzoldisulfoxyd zerlegt wird. Im vorliegenden Fall hatte man also Phthalyl-aurin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2:\text{N}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{SO}_3\text{H}$ (bezw. Taurin selber) und Phthalimido-disulfoxyd zu erwarten.

Als man nun 1.4 g Sulfinsäure in 100 ccm heißer, 20-proz. Salzsäure im Ölbad eine Stunde kochte, schied sich schon in der Hitze ein Öl ab. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der etwas zähe Rückstand mit kaltem Wasser angerührt und nach einigen Stunden vom Ungelösten (A) abfiltriert (Filtrat = B). A gab an kaltes Ammoniak Phthalsäure ab; es blieb ein Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure Blättchen

¹⁾ B. 10, 2183 [1877].

vom Schmp. 145—148° lieferte, die mit Phthalimidoäthyl-disulfoxyd (Schmp. 155°) gemischt bei 145—155° schmolz, also offenbar nicht ganz reines Disulfoxyd darstellt. B wurde völlig eingedampft, die dabei verbliebene Masse mit Essigester anhaltend innig verrieben und auf Ton gebracht; das äußerst wasserlösliche Produkt lieferte, nachdem eine in ihm als Chlorhydrat enthaltene Base mit Pikrinsäure gefällt und der Überschuß dieser Säure mit Äther ausgeschüttelt war, beim freiwilligen Verdunsten die charakteristischen Prismen des Taurins.

Die Phthalimidoäthyl-sulfinsäure folgt demnach in ihrem Verhalten gegen Salzsäure der Benzolsulfinsäure.

Den Mitteilungen des Hrn. Prof. Dr. med. A. Loewy hieselbst über die physiologischen Wirkungen der weiter oben genannten Schwefelverbindungen entnehmen wir Folgendes:

Salzsaures Aminopropyl-phenyl-sulfon ist erheblich giftiger als Aminoäthyl-phenyl-sulfon sowohl bei Fröschen wie bei Meerschweinchen. Ähnliche Unterschiede zeigen sich bei den Sulfiden: Aminoäthyl-methyl-sulfid-Chlorhydrat rief bei einigen Fröschen (untere Grenze der Giftigkeit = 0.1 g) lähmungsartige Schwäche hervor, während Aminoäthyl-phenyl-sulfid-Chlorhydrat sich für Meerschweinchen als Krampfgift, für Frösche als Nerven- und Herzgift erwies. Hr. Prof. Loewy wird darüber an anderer Stelle ausführlicher berichten.

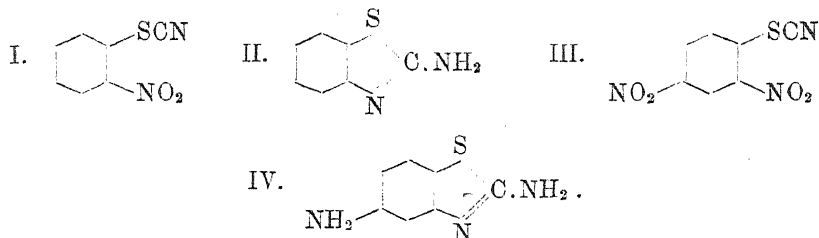
485. Fr. Fichter und Theodor Beck: Die elektrolytische Reduktion nitrierter Rhodan-benzole.

(Eingegangen am 6. Dezember 1911.)

Hermann A. Müller¹⁾ hat vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium das *o*-Nitro-rhodan-benzol, das *p*-Nitro-rhodan-benzol und das 2,4-Dinitro-rhodan-benzol nach verschiedenen Methoden reduziert. Alkoholisches Schwefelammonium greift sofort die Rhodangruppe an, spaltet sie und liefert aus *p*-Nitro-rhodan-benzol 4,4'-Dinitro-diphenyl-disulfid, aus 2,4-Dinitro-rhodan-benzol 4,4'-Diamino-2,2'-dinitro-diphenyl-disulfid. Salzsaure Stannochlorid-Lösung dagegen reduziert vor allem die Nitrogruppen; befindet sich eine der entstehenden Aminogruppen in *ortho*-Stellung zur Rhodangruppe, so tritt Ringschluß zu einem Thiazol-Derivat ein, in-

¹⁾ Ztschr. f. Farben-Industrie 5, 357 [1906]; Diss., Basel 1905.

dem aus *o*-Nitro-rhodan-benzol (I) das »Amido-phenylsenföl« (II) A. W. Hofmanns¹⁾, aus 2,4-Dinitro-rhodan-benzol (III) das μ -*p*-Diamino-benzothiazol (IV) erhalten wurde. Über den Verlauf des Ringschlusses boten die Versuche keine Anhaltspunkte.



Wir haben nun das Rhodan-benzol, das *o*-Nitro-rhodan-benzol, das *p*-Nitro-rhodan-benzol und das 2,4-Dinitro-rhodan-benzol an Bleikathoden und an Kupferkathoden elektrolytisch reduziert und sind zu neuen Reduktionsprodukten und zu neuen Gesichtspunkten für die Auffassung des Thiazol-Ringschlusses gelangt. Die elektrolytische Reduktion wirkt an Bleikathoden viel energischer als an Kupferkathoden; dementsprechend fanden wir einen Angriff der Rhodangruppe nur an Bleikathoden.

A. Elektrolytische Reduktion des Rhodan-benzols.

6.75 g Rhodan-benzol (Phenyl-rhodanid), gelöst in doppeltnormaler alkoholischer Schwefelsäure, wird in einer kleinen Tonzelle durch eine kolbenförmige Bleikathode, die in rasche Rotation versetzt werden kann²⁾, kräftig gerührt und gleichzeitig mit einer Stromdichte von 0.02 A/qcm reduziert; als Anode dient ein gelochtes Bleiblech in doppeltnormaler Schwefelsäure. Man leitet das Doppelte der nach der Gleichung



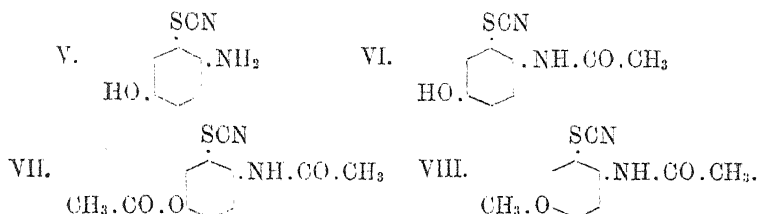
berechneten Strommenge ein und beobachtet bald nach Beginn der Elektrolyse den Geruch nach Thiophenol. Die Ausbeute an Thiophenol betrug, nach dem Destillieren mit Wasserdampf durch Ausfällen mit Bleiacetat bestimmt, 57.5 % bei einer Temperatur des Elektrolyten von 20—24°.

¹⁾ B. 12, 1129 [1879].

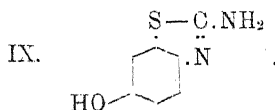
²⁾ Fichter und Tamm, B. 43, 3032 [1910]; Fichter und Bernoulli, Z. El. Ch. 13, 310 [1907]. Die kolbenförmige Blei-rührerkathode wird wesentlich brauchbarer, wenn man in den Stiel einen starken Eisendraht eingießt, weil dadurch die beim raschen Rotieren durch Zentrifugalkraft hervorgerufenen Verbiegungen des Stiels vermieden werden.

B. Elektrolytische Reduktion von o-Nitro-rhodan-benzol.

An Bleikathoden liefert *o*-Nitrorhodanbenzol *o*-Amino-phenyl-mercaptan (gefäßt als Chlorhydrat des 2,2'-Diamino-diphenyl-disulfids) und μ -Amino-benzothiazol (II); das letztere ist das hauptsächliche, ja in vielen Fällen das einzige Produkt der Reduktion. An Kupferkathoden entsteht durch Umlagerung des als Zwischenprodukt anzunehmenden Hydroxylamin-Derivates schließlich 1-Rhodan-2,5-amino-phenol (V), das durch Acetylieren und Methylieren in die Abkömmlinge der Formeln VI, VII und VIII übergeführt und dadurch näher charakterisiert wurde.



Nach den Beobachtungen Hermann A. Müllers mochte es scheinen, daß jede Aminogruppe in *ortho*-Stellung zu einer unaangegriffenen Rhodangruppe durch intramolekulare Umlagerung den Thiazolring schließe. Man sollte dann erwarten, daß auch die durch Umlagerung des Hydroxylamins entstehende Aminogruppe zu dem Ring-schluß fähig sei, und daß das an Kupferkathoden erhaltene Reduktionsprodukt nicht die Formel V, sondern die isomere Formel IX eines μ -Amino-5-oxy-benzothiazols-1.2 besitze.

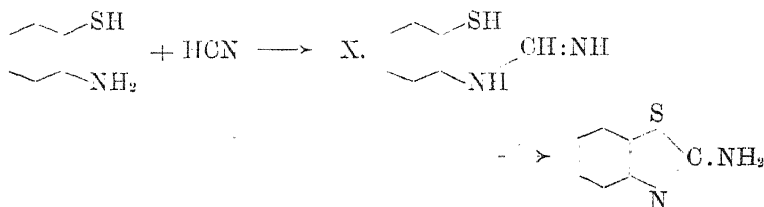


Aber dagegen spricht ein gewichtiger Grund: H. A. Müller hat nämlich am μ -*p*-Diamino-benzothiazol nachgewiesen, daß nur die »aromatische« Aminogruppe diazotierbar ist, nicht aber die an den Thiazolring gebundene; in dem vorliegenden 1-Rhodan-2,5-amino-phenol reagiert indes die Aminogruppe in durchaus normaler Weise mit salpetriger Säure, und die diazotierte Lösung läßt sich mit β -Naphthol zu einem Azokörper verbinden. Also kann nur die Formel V der richtige Ausdruck für die Konstitution des an Kupferkathoden erhaltenen Rhodan-aminophenols sein.

Ebenso weist folgende Beobachtung auf eine verschiedene Konstitution der an Blei- und Kupfer-Kathoden erhaltenen Reduktionsprodukte hin. Das μ -Amino-benzothiazol ist eine so schwache Base,

daß es aus der verdünnt-schwefelsauren Reduktions-Flüssigkeit infolge von Hydrolyse als freie Base auskrystallisiert; im Gegensatz dazu bildet das 1-Rhodan-2.5-amino-phenol durchaus beständige Salze, trotzdem bei gleichartiger Konstitution eine weitere Abschwächung des Basen-Charakters durch das eintretende Phenolhydroxyl zu erwarten gewesen wäre.

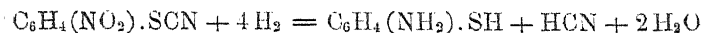
Wenn aber diese Überlegungen richtig sind, so kann der Thiazol-ringschluß nicht durch einfache intramolekulare Reaktion erfolgen. Die besondere Wirkung der Bleikathode beruht vielmehr auf ihrer Fähigkeit, die Rhodangruppe zu spalten, und die Spaltung wird im vorliegenden Fall durch das gelegentlich gefaßte *o*-Amino-phenyl-mercaptan bezw. das entsprechende Disulfid bestätigt. Die Spaltprodukte, *o*-Amino-phenylmercaptan und Cyanwasserstoff, reagieren dann wieder miteinander, vielleicht unter Bildung eines Zwischenproduktes X,



das seinerseits unter Verlust zweier Wasserstoffatome leicht den Thiazol-ring schließen kann. Der abzuspaltende Wasserstoff würde durch das als Zwischenstufe der Reduktion auftretende Nitroso-Derivat oder durch den Luftsauerstoff oxydiert.

1. Reduktion an Bleikathoden.

4.5 g *o*-Nitro-rhodan-benzol, gelöst in 100 ccm warmer 2-n. alkoholischer Salzsäure, werden an der Blei-Rührerkathode mit 0.016 A/qcm in einer Tonzelle reduziert, bis beinahe das Doppelte der nach der Gleichung



berechneten Strommenge durchgeleitet ist. Der filtrierte Elektrolyt wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und die rückständige Masse mit wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung zeigt Mercaptan-Reaktion: sie wird mit Ferrichlorid oxydiert und liefert dann kleine Nadelchen des salzsauren Salzes von 2.2'-Diamino-diphenyl-disulfid¹⁾.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2, 2\text{HCl}$. Ber. S 19.96, Cl 22.07.

Gef. » 19.66, » 21.85.

¹⁾ A. W. Hofmann, B. 12, 2363 [1879].

Die Ausbeute an diesem Salz ist schlecht, und schwankend, und bei manchen Versuchen wurde es überhaupt nicht erhalten. Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht aber regelmäßig μ -Amino-benzothiazol; zu seiner Darstellung wurde das Arbeiten in doppelt-normaler alkoholischer Schwefelsäure als vorteilhafter befunden.

4.5 g *o*-Nitrorhodanbenzol, in 175 ccm 2-n. alkoholischer Schwefelsäure in der Wärme gelöst, werden in einer Tonzelle an der Bleirührerkathode mit 0.025 A/qcm und mit $\frac{5}{4}$ der berechneten Strommenge reduziert. Die von etwas unverändertem Ausgangsmaterial abfiltrierte Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und setzt dann nach eintägigem Stehen glänzende Krystalle von μ -Amino-benzothiazol ab, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmp. 129°¹⁾ aufweisen und mit Chlorkalk in der wäßrigen Lösung eine dunkle Violettfärbung geben.

$C_7H_6N_2S$. Ber. S 21.36. Gef. S 21.22.

2. Reduktion an Kupferkathoden.

Eine Lösung von 4.5 g *o*-Nitro-rhodan-benzol in 250 ccm 2-n. alkoholischer Schwefelsäure wird in einer Tonzelle an einer rotierenden Kupfer-Kolbenkathode mit 0.019 A/qcm und $\frac{5}{4}$ der berechneten Strommenge reduziert und die erhaltene Lösung im Vakuum vom Alkohol fast völlig befreit. Aus der stark sauren Lösung krystallisiert beim Stehen das Sulfat des 1-Rhodan-2.5-amino-phenols in weißen, verfilzten Nadelchen, die im Gooch-Tiegel abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet werden. Das Salz ist sehr leicht löslich; übergießt man es mit einem Tropfen Wasser, so erhält man eine klare Lösung, die aber nach wenigen Augenblicken wieder krystallinisch erstarrt, vermutlich unter Bildung eines säureärmeren Salzes, das indes ebenfalls sehr leicht löslich ist.

$C_7H_6ON_2S, H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2SO_4 34.76, Gesamt-S 22.72.

Gef. » 34.40, » 22.30.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers wird durch die bei 110° eintretende Zersetzung des Salzes unmöglich gemacht.

Bei der Anwendung doppeltnormaler alkoholischer Salzsäure als Kathodenflüssigkeit erhält man unter sonst vollkommen gleichen Bedingungen das in weißen, langen Nadeln krystallisierende Chlorhydrat des 1-Rhodan-2.5-amino-phenols, das z. T. schon während

¹⁾ H. A. Müller gibt 129—130°, A. W. Hofmann 129°, Fromm (A. 275, 47 [1893]) 132° an.

der Elektrolyse ausfällt, z. T. durch Eindampfen der Lösung erhalten und aus verdünnter Salzsäure krystallisiert wird.

$C_7H_6ON_2S, HCl$. Ber. Cl 17.49. Gef. Cl 17.37, 17.47.

3. 1-Rhodan-2-amino-5-phenol (V).

Beim Versetzen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit konzentrierter Natriumacetatlösung erhält man eine ölige, rasch erstarrende Fällung von 1-Rhodan-2-amino-5-phenol, das aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser in Form glänzender, nicht ganz weißer Blättchen vom Schmp. 121° herauskommt. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff und färbt sich leicht infolge oxydierender Einflüsse (sie bräunt sich schon bei 40° bei der Schmelzpunktsbestimmung).

$C_7H_6ON_2S$. Ber. S 19.29. Gef. S 19.08.

4. 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol (VI).

Das durch vorsichtiges Acetylieren des Sulfates mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltene 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol krystallisiert aus Alkohol in fast weißen, verfilzten, feinen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 206° . Es ist unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in verdünnter, kalter Natronlauge, aus der es beim Ansäuern wieder ausfällt.

$C_9H_8O_2N_2S$. Ber. N 13.49, S 15.40.

Gef. » 14.06, » 15.13.

5. 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolacetat (VII).

Das eben beschriebene 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol wird mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat im Ölbad am Rückflußkühler zwei Stunden gekocht und nach dem Abkühlen durch Eiswasser das Diacetylderivat abgeschieden. Das 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolacetat bildet, aus Alkohol krystallisiert, hübsche Täfelchen von rhombischem Habitus, die aber immer durch hartnäckig festgehaltene Farbstoffe einen bräunlichen Ton aufweisen. Bei etwa 170° tritt Bräunung, bei 183° Schmelzung ein. Kalte Natronlauge löst nicht, aber beim Kochen tritt Verseifung und Lösung ein, und mit Säuren fällt dann das Acetaminoderivat vom Schmp. 206° aus.

$C_{11}H_{10}O_3N_2S$. Ber. N 11.22, S 12.82.

Gef. » 11.39, » 12.73.

6. 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenolmethyläther (VIII).

Eine Lösung von 1-Rhodan-2-acetamino-5-phenol in Natronlauge, mit Dimethylsulfat methyliert, scheidet den Methyläther in dicken Flocken aus. Er wird aus heißem Wasser in verfilzten, glänzenden, weißen Nadelchen vom Schmp. 81° erhalten und ist in Alkohol und Äther löslich.

$C_{10}H_{10}O_2N_2S$. Ber. S 14.43. Gef. S 14.19.

7. 1-Rhodan-5-phenol-2-azo- β -naphthol.

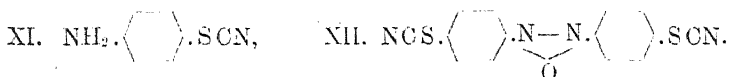
Das Sulfat von 1-Rhodan-2-amino-5-phenol wird diazotiert und mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol zusammengebracht. Der Azokörper fällt langsam aus; er wird am besten aus Eisessig krystallisiert und bildet schöne Nadeln von starkem Glanz und roter Farbe, die bei 130° schmelzen. Die Krystalle lösen sich in Alkohol mit roter, in konzentrierter Salzsäure mit violettroter Farbe.

$C_{17}H_{11}O_2N_3S$. Ber. S 9.98. Gef. S 9.65.

C. Elektrolytische Reduktion von *p*-Nitro-rhodan-benzol.

Die elektrolytische Reduktion des *p*-Nitro-rhodan-benzols liefert an Bleikathoden und an Kupferkathoden dasselbe Endprodukt, indem in normaler Weise die Nitrogruppe bis zur Aminogruppe reduziert wird, während die Rhodangruppe unverändert bleibt: es entsteht *p*-Rhodan-anilin (XI). Dieser einfache Reaktionsverlauf wird durch Überführung des *p*-Rhodan-acetanilids in das bekannte 4.4'-Di-acetamino-diphenyl-disulfid erhärtet; die Spaltung der Rhodangruppe vollzieht sich glatt mit Hilfe von alkoholischem Schwefelammonium.

An Kupferkathoden kann eine Zwischenstufe der Reduktion gefaßt werden, indem das schwer lösliche *p*-Rhodan-azoxybenzol (XII) ausfällt, das indes bei Fortsetzung der Elektrolyse wieder in Lösung geht und sich schließlich mit einem genügenden Stromüberschuß vollständig in *p*-Rhodan-anilin verwandelt:



1. Reduktion an Bleikathoden.

4.5 g *p*-Nitro-rhodanbenzol, gelöst in 300 ccm 2-n. alkoholischer Salzsäure, werden an der Blei-rührerkathode mit einer Stromdichte von 0.025 A/qcm und mit $\frac{5}{4}$ der berechneten Strommenge reduziert. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich fast vollständig und läßt beim Erkalten das Chlorhydrat des *p*-Rhodan-anilins ausfallen, dessen Menge durch Einengen der Lösung vermehrt wird. Man krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol um.

$C_7H_6N_2S \cdot HCl$. Ber. S 17.19, Cl 19.00.

Gef. » 16.96, » 19.97, 19.65.

2. Reduktion an Kupferkathoden.

4.5 g *p*-Nitro-rhodan-benzol, gelöst in 300 ccm 2-n. alkoholischer Salzsäure, werden an der Kupfer-rührerkathode mit einer Stromdichte von 0.025 A/qcm reduziert. Die Lösung färbt sich stark gelb und

wird trübe, und nach dem Einleiten von einem Drittel oder der Hälfte der für die vollständige Reduktion der Nitrogruppe berechneten Strommenge ist das *p*-Rhodan-azoxybenzol reichlich ausgeschieden. Man saugt ab und krystallisiert aus heißem Alkohol: das *p*-Rhodan-azoxybenzol bildet sehr kleine, rötlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 170—171°, von indifferentem Charakter, die sich in Natronlauge nur beim Kochen allmählich lösen und mit konzentrierter Schwefelsäure nach kurzer Zeit tief rotviolett gefärbt werden.

$C_{14}H_8ON_4S_2$. Ber. N 17.98, S 20.53.

Gef. » 18.20, » 19.98.

Die vom *p*-Rhodan-azoxybenzol abgesaugte Lösung gibt beim Einengen im Vakuum eine kleine Menge des oben beschriebenen *p*-Rhodan-anilin-Chlorhydrats, das durch weitere Reduktion aus dem Azoxy-Körper entstanden ist. Man kann auch vom fertigen *p*-Rhodan-azoxybenzol ausgehen und dieses in alkoholisch-salzsaurer Lösung an Kupferkathoden bis zum *p*-Rhodan-anilin reduzieren, wobei indes die Schwerlöslichkeit des Azoxy-Körpers störend wirkt.

3. *p*-Rhodan-acetanilid.

Statt aus dem Chlorhydrat des *p*-Rhodan-anilins die ölige Base frei zu machen, wurde durch Acetylieren das wohl charakterisierte *p*-Rhodan-acetanilid dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Chloroform und wird aus letzterem umkrystallisiert. In Wasser, Benzol und Toluol ist es kaum löslich. Es bildet glänzende, flache Nadelchen und schmilzt bei 181°.

$C_9H_8ON_2S$. Ber. C 56.19, H 4.19, S 16.68.

Gef. » 55.96, » 4.58, » 16.82.

2.5 g *p*-Rhodan-acetanilid werden mit alkoholischem Ammoniak übergossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei tiefe Rotfärbung und Lösung eintritt. Man versetzt mit Wasser, kocht zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs (bis Bleiacetat nur noch gelbes Mercaptid fällt) und oxydiert mit Ferriehlorid, wodurch »Dithionacetanilid« als bräunlich-weißer Niederschlag gefällt wird, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 218° und die von E. B. Schmidt¹⁾ geschilderten Eigenschaften aufweist.

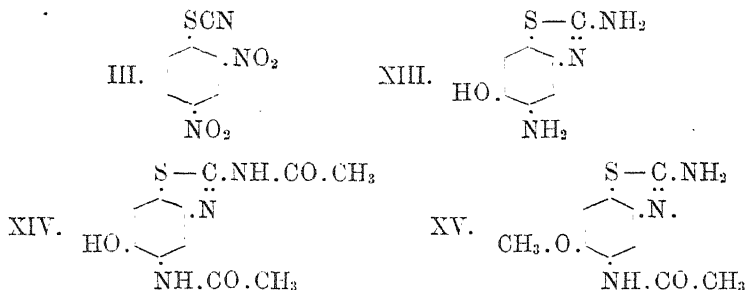
$C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$. Ber. S 19.30. Gef. S 19.05.

D. Elektrolytische Reduktion von 2,4-Dinitro-rhodan-benzol.

An Bleikathoden wird 2,4-Dinitro-rhodan-benzol (III) reduziert zu den Salzen einer Base, die nach ihrer Zusammensetzung und nach ihren Eigenschaften als 4- μ -Diamino-5-oxy-benzothi-

¹⁾ B. 11, 1171 [1878]. K. A. Hofmann, B. 27, 2814 [1894] gibt als Schmp. 205° an.

azol-1.2 (XIII) aufzufassen ist. Ihre Bildung erklärt sich durch Reduktion der *ortho*-ständigen Nitrogruppe zur Aminogruppe, die dann nach dem beim *o*-Nitro-rhodan-benzol geschilderten Mechanismus mit der Rhodangruppe den Aminothiazol-Ring schließt. Die *para*-ständige Nitrogruppe wird ebenfalls reduziert, jedoch nur bis zum Hydroxylamin-Derivat, das sich in das *o*-Aminophenol umlagert. Der Verlauf der Reduktion ist bezüglich dieser letzten Phase durchaus vergleichbar demjenigen beim 2.4-Dinitro-toluol bzw. beim 2-Amino-4-nitro-toluol, das nach Gattermann¹⁾ bei elektrolytischer Reduktion an Platinkathoden in starker Schwefelsäure 2.4-Diamino-5-kresol liefert.



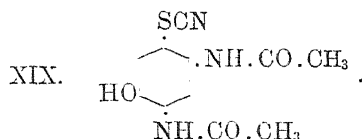
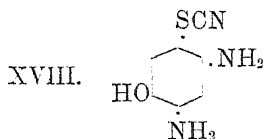
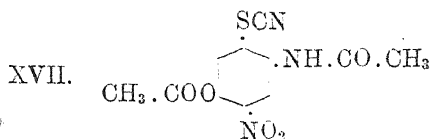
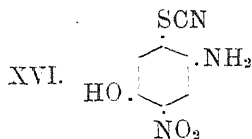
Für die Richtigkeit der Formel XIII spricht ferner folgender Umstand. Durch Acetylieren entsteht ein in Alkali noch lösliches Diacetamino-Derivat (XIV), das beim Methylieren in alkalischer Lösung eine Acetylgruppe durch Verseifung verliert. Die Aminogruppe am Thiazol-Kern ist weniger stark basisch als die aromatische Aminogruppe: die beobachtete partielle Verseifung beweist in der Tat die Ungleichheit der beiden Aminogruppen und führt zur Formel XV für den erhaltenen Methyläther.

An Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung reduziert sich das 2.4-Dinitro-rhodan-benzol zunächst nur an einer der beiden Nitrogruppen und liefert ein Rhodan-nitro-amino-phenol-Sulfat, das sich aus drei Äquivalenten Base und zwei Äquivalenten Säure zusammensetzt und durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Man muß annehmen, daß die *ortho*-ständige Nitrogruppe zuerst angegriffen wird, und daß das Hydroxylamin-Derivat sich in normaler Weise zum *p*-Amino-phenol umlagert. Dem Rhodan-nitro-amino-phenol käme demnach die Formel XVI, seinem Acetylderivat die Formel XVII zu.

Bei weiterer Reduktion wird auch die zweite Nitrogruppe angegriffen und völlig reduziert; das entstehende 1-Rhodan-2.4-diamino-5-phenol (XVIII) ist mit dem 4- μ -Diamino-5-oxy-benzothiazol-1.2

¹⁾ B. 26, 1848 [1893].

(XIII) isomer und teilt mit ihm die Empfindlichkeit gegen oxydierende Agenzien. Es unterscheidet sich aber durch die Eigenschaften seiner Abkömmlinge. Von diesen ist das Diacetyl-Derivat (XIX) mit dem entsprechenden Diacetyl-Derivat (XIV) isomer, weicht jedoch im Schmelzpunkt stark von ihm ab.



Das Arbeiten mit 2,4-Dinitro-rhoda-benzol ist sehr erschwert durch seine geringe Löslichkeit. Die großen Lösungsvolumina lassen sich nicht gut mit der Rührerkathode bewältigen. Wir fanden es darum vorteilhafter, großflächige Blech- oder Drahtnetz-kathoden im äußeren Raum des Elektrolysierapparates anzuordnen. Wegen der geringen Löslichkeit muß man in der Hitze und mit bedeutenden Stromüberschüssen arbeiten; das führt zur Anwendung großer Stromstärken, wodurch die Lösung warm erhalten und infolge der kräftigen Gasentwicklung stark durchgerührt wird.

1. Reduktion an Bleikathoden in schwefelsaurer Lösung.

5 g 2,4-Dinitro-rhoda-benzol werden in 380 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und an einem gelochten Bleiblech von 240 qcm Oberfläche bei einer Stromdichte von 0.033—0.038 A/qcm mit 26—27 Ampèrestunden, d. h. mit dem Dreifachen der berechneten Strommenge, reduziert. Die Lösung wird anfänglich dunkelbraun und undurchsichtig, hellt sich dann wieder auf und erscheint zum Schluß ganz hellgelb. Beim Stehen krystallisiert das Sulfat des 4- μ -Diamino-5-oxy-benzothiazols-1.2 (XIII) langsam in feinen, weißen Nadeln aus; engt man zur Beschleunigung ein, so färbt sich die Lösung leicht dunkel. Das Salz wird am besten gereinigt durch Auskochen mit Alkohol. Es löst sich in Wasser und kann aus verdünnter Essigsäure oder Schwefelsäure krystallisiert werden. Ferrichlorid gibt in der säurefreien Lösung in der Kälte braune Färbung, beim Kochen ein tiefes Violett. Natriumhypochlorit gibt eine braune Fällung.

$C_7H_7ON_3S, H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 35.12, Gesamt-S 22.96.
Gef. „ 35.01, „ 22.53.

2. Reduktion an Bleikathoden in salzsaurer Lösung.

Die Reduktion in salzsaurer Lösung verläuft genau wie diejenige in schwefelsaurer Lösung, doch ist das entstandene Chlorhydrat sehr leicht löslich und fällt nur bei bestimmten Konzentrationen rein aus.

$C_7H_7ON_2S \cdot 2HCl$. Ber. S 12.61, HCl 28.69.

Gef. » 12.49, » 28.90, 28.82.

3. 4- μ -Diacetamino-5-oxy-benzo-thiazol-1.2 (XIV).

Erhitzt man das Sulfat mit Essigsäureanhydrid, so wird es unter plötzlichem Aufkochen klar mit brauner Farbe gelöst; beim Vermischen mit Wasser fällt das Acetyl-Derivat aus, das durch Lösen in heißem Eisessig und durch Zusatz von heißem Wasser in weißen Nadeln vom Schmp. 268° erhalten wird. Es ist in siedendem Wasser etwas, in kalter Natronlauge leicht löslich.

$C_{11}H_{11}O_3N_2S$. Ber. N 15.85, S 12.09.

Gef. » 15.49, » 11.85.

4. 4-Acetamino- μ -amino-5-methoxy-benzo-thiazol-1.2 (XV).

Man löst 4- μ -Diacetamino-5-oxy-benzo-thiazol-1.2 in Natronlauge, gibt dazu Dimethylsulfat, schüttelt und beendet die unter Selbsterwärmung eintretende Reaktion durch kurzes Kochen. Der ausgeschiedene Methyläther wird aus verdünnter Essigsäure krystallisiert und bildet weiße, sehr kleine Kryställchen vom Schmp. 257—258°. Er ist in heißem Wasser etwas, in verdünnten Säuren leicht löslich.

$C_{10}H_{11}O_3N_2S$. Ber. S 13.52. Gef. S 13.39.

5. Reduktion an Kupferkathoden in schwefelsaurer Lösung.

4.5 g 2.4-Dinitro-rhodan-benzol ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden in 380 ccm siedendem Alkohol gelöst, mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und an einem Kupferdrahtnetz mit 0.05—0.06 A/qcm reduziert. Der Elektrolyt färbt sich dunkler und scheidet das Sulfat des 1-Rhodan-2-amino-4-nitro-5-phenols ab. Meist bildet der Niederschlag voluminöse, grünlichgelbe Flocken, nur in einzelnen Fällen war er feinkrystallinisch, aus grünen Nadelchen bestehend. Nach dem Einleiten von etwa 10 Amperestunden ist das Maximum der Ausscheidung erreicht; elektrolysiert man weiter, so erzielt man nach etwa 25 Amperestunden Aufhellung der Lösung unter Verschwinden des größten Teiles des anfänglichen Niederschlags. Filtriert man nun noch vorhandenes gelbes Sulfat ab, so fällt aus der Lösung das rötlich-weiße, krystallisierte Sulfat des 1-Rhodan-2.4-diamino-5-phenols aus.

6. Sulfat des 1-Rhodan-2-amino-4-nitro-5-phenols (XVI).

Das grünlichgelbe Sulfat wird zur Entfernung anhaftenden Dinitro-rhodan-benzols tüchtig mit Alkohol ausgekocht. Es ist nicht nur

in Alkohol, sondern auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich, doch läßt sich die Sulfatbestimmung mit einer Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure durchführen. Natronlauge löst das Salz mit tieferer Farbe, die Lösung wird durch Säuren wieder hellgelb gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine purpurrote Färbung.

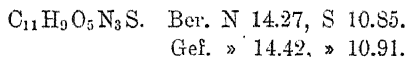


Ber. C	34.44,	H	2.34,	N	17.27,
Gef. »	34.34, 34.15,	»	1.95, 2.25,	»	17.22, 16.88, 16.95,
Ber. Gesamt-S	17.52,	H ₂ SO ₄	13.41.		
Gef. »	18.09, 17.43, 17.38,	»	13.46.		

Aus 4.5 g 2.4-Dinitro-rhodan-benzol erhält man unter den angegebenen Verhältnissen 1.5 g des gelben Sulfats. Niedrigere und höhere Stromdichten, sowie reichlichere oder spärlichere Zusätze von Schwefelsäure zum Elektrolyten geben schlechtere Ausbeuten.

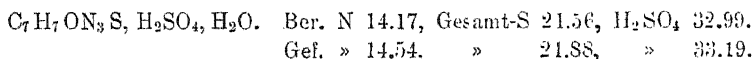
7. 1-Rhodan-2-acetamino-4-nitro-5-phenolacetat (XVII).

Durch Acetylieren des gelben Sulfats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man bei der Abscheidung mit Eiswasser ein nicht ganz einheitliches Produkt. Wird aber dieses in siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, so bekommt man mikrokristallinische, hellgelbe Ausscheidungen, die über Kali im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Schon die Luftfeuchtigkeit bedingt Verseifung am Phenolhydroxyl unter stärkerer Gelbfärbung, und Natronlauge löst den Körper schon in der Kälte fast sofort mit dunkelgelber Farbe auf.



8. Sulfat des 1-Rhodan-2.4-diamino-5-phenols (XVIII).

Das Sulfat wird aus schwefelsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert und bildet hellgraue, silberglänzende, kleine Blättchen. Die wäßrige Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefgrünblaue, tintenähnliche Färbung. Die Zusammensetzung des Salzes erinnert durch die Gegenwart einer Molekel Krystallwasser an das analoge, an Kupferkathoden erhaltene 1-Rhodan-2.5-aminophenol-Sulfat.



9. 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenol (XIX).

Beim Zusammenmischen des Sulfats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat tritt Erwärmung und Lösung ein, und beim Fällen mit Wasser erhält man ein Gemisch des zweifach und des dreifach acetylierten Körpers, das durch warme Natronlauge gelöst und wieder mit Säure gefällt wird. Man kristallisiert aus wenig Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser bis zur be-

ginnenden Trübung und erhält feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 217°. Der Körper ist in Alkohol schwer, in warmer, verdünnter Essigsäure leichter, in kalter Natronlauge sofort löslich.

$C_{11}H_{11}O_3N_3S$. Ber. N 15.85, S 12.09.

Gef. » 16.09, » 11.97.

10. 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenolacetat.

Durch Kochen des 1-Rhodan-2.4-diacetamino-5-phenols mit Essigsäureanhydrid wird auch das Phenolhydroxyl acetyliert, und man erhält beim Abkühlen schwach gefärbte, fast weiße Nadelchen vom Schmp. 156°, die in kalter Natronlauge unlöslich sind, aber beim Kochen damit verseift werden und dann beim Ansäuern wieder das Diacetyl-Derivat vom Schmp. 217° liefern.

$C_{13}H_{13}O_4N_3S$. Ber. N 13.71. S 10.43.

Gef. » 13.38, 13.79, » 10.68.

Basel, Anorgan. Abt. d. Chem. Anstalt, November 1911.

486. P. Petrenko-Kritschenko und Joh. Schöttle: Über die Einwirkung von Methylamin und Anilin auf Dehydro-benzoylessigsäure.

(Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridon-Derivate.)

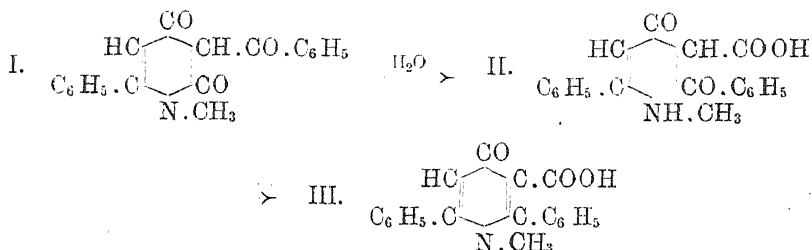
(Eingegangen am 1. Dezember 1911.)

In unserer vorigen Mitteilung¹⁾ wurde die Reaktion der Dehydro-benzoylessigsäure mit Ammoniak beschrieben. Man erhält hierbei ein Lactam bzw. Lactim der Dehydro-benzoylessigsäure; wir bewiesen dies durch Überführung der erhaltenen Substanz in α,α -Diphenyl- γ -pyridon-monocarbonsäure und in α,α -Diphenyl- γ -pyridon. Nachdem uns diese Übergänge einigermaßen über den Mechanismus der Umwandlung von α -Pyron-Verbindungen in die zugehörigen Pyridin-Derivate aufgeklärt hatten, schien es uns von Interesse, die Versuche mit anderen Aminen zu wiederholen. Wir wählten zuerst Methylamin und Anilin. Es zeigte sich aber, daß die fast quantitativen Übergänge, welche beim Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure festgestellt wurden, hier entweder gar nicht stattfinden, oder daß sie sich unter eigentümlichen Umständen vollziehen.

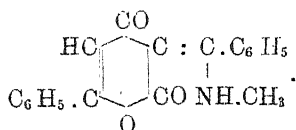
Es war zu erwarten, daß das Methylamin-Derivat der Dehydro-benzoylessigsäure, wenn es dem Lactam analog gebaut ist, beim Er-

¹⁾ B. 44, 2826 [1911].

hitzen mit Ätzkali-Lösungen die *N*-Methyl- α,α -diphenyl- γ -pyridon-monocarbonsäure liefern sollte:



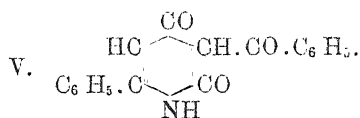
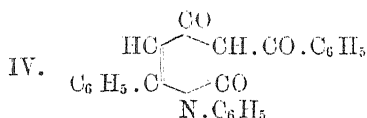
Es gelang uns aber nicht, diese Monocarbonsäure zu gewinnen. Statt ihrer erhielten wir zuweilen in schlechter Ausbeute einige Produkte von niedrigem Schmelzpunkt. Diese entstehen vermutlich durch einen tiefen Zerfall des Moleküls, wurden aber nicht weiter untersucht. Diesen Erfahrungen gemäß vermuteten wir, daß der Methylamin-Rest sich nicht im Ring, sondern in der Seitenkette befindet:



Solche Verbindungen müssen — den entsprechenden Derivaten der Dehydracetsäure analog — unbeständig sein; mit Ätzkali muß daraus der Methylamin-Rest abgespalten werden, wobei sich zunächst Dehydro-benzoylessigsäure bilden soll, welche, wie bekannt, dem Kali gegenüber unbeständig ist. Wenn das aber der Fall wäre, so stände zu erwarten, daß bei der Einwirkung von Salzsäure ebenfalls eine Abspaltung des Methylamin-Restes stattfindet, und hier müßte man das α,α -Diphenyl-pyron — das Produkt der Umwandlung der Dehydro-benzoylessigsäure — erhalten. Das Experiment zeigte aber, daß sogar bei 20-stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure auf 230° ein Pyridon-Derivat, das heißt, ein Produkt mit Stickstoff im Kern, erhalten wird. Mithin muß man dem Methylamin-Derivat trotz seiner Unbeständigkeit gegenüber den Alkalien doch die Formel I (s. o.) zuschreiben.

Das Anilin-Derivat der Dehydro-benzoylessigsäure ist ebenfalls unfähig, die Isomerisationen zu liefern, welche in der vorigen Mitteilung beschrieben worden sind. Beim Erwärmen mit konzentrierten wäßrigen oder alkoholischen Ätzkali-Lösungen findet vermutlich ein tiefer Zerfall des Moleküls statt; beim Erhitzen mit schwachen Ätzkali-Lösungen erhält man nur das ursprüngliche Anilin-Derivat zurück.

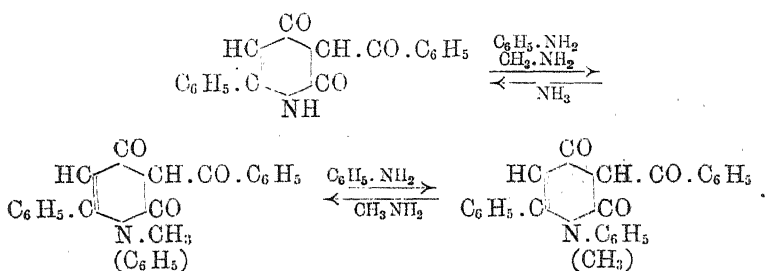
Letzteres spricht dafür, daß der Anilin-Rest sich im Ring befindet, d. h., daß dem Anilin-Derivat analog dem Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure die Formel IV zukommt.



Beim Erwärmen im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure wurde wider Erwarten daraus α, α -Diphenylpyron erhalten¹⁾.

Am besten wird die Richtigkeit der von uns angenommenen Formeln für die Methylamin- und Anilin-Derivate der Dehydro-benzoylessigsäure dadurch bewiesen, daß diese letzteren mit Ammoniak glatt in das schon bekannte Lactam vom Schmp. 267° übergehen, für das wir die Formel V sehr wahrscheinlich gemacht haben.

Wenn man aber das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure (Schmp. 267°) bei Zimmertemperatur einige Zeit mit alkoholischem Methylamin stehen läßt oder eine Stunde mit Anilin erwärmt, so findet eine Verdrängung des Ammoniak-Restes statt, wobei sich, wie aus den Schmelzpunkten und anderen Eigenschaften zu ersehen ist, das Methylamin- und Anilin-Derivat der Dehydro-benzoylessigsäure bilden. Diese Übergänge kann man folgendermaßen formulieren:



Schon im Jahre 1908 beschrieb Bülow²⁾ die Verdrängung des Toluidin-Restes durch Phenylhydrazin aus dem Toluidin-Derivat der Dehydracetsäure. Dieses Faktum führte ihn unter anderem zu der Überzeugung, daß der Amin-Rest sich in der Seitenkette befindet. » Diese Reaktion würde nicht durchführbar sein, wenn die primär auf die Dehydracetsäure einwirkende Base mit dem Anhydrid-

¹⁾ Diese eigentümlichen Besonderheiten der beschriebenen Lactam-Derivate der Dehydro-benzoylessigsäure sind vielleicht dadurch zu erklären, daß die Stabilität des heterocyclischen Ringes sich stark ändert, wenn mit dem Stickstoff Kohlenstoff-Gruppen verbunden sind; cf. A. Lipp, B. 38, 2471 [1905].

²⁾ B. 41, 4161 [1908].

sauerstoff des Pyronringes in Reaktion getreten wäre. . . .« Wir sind ganz einverstanden mit Bülow, daß die Verdrängung des Toluidins in seiner Verbindung in der Seitenkette stattfindet; aber seine Argumentation — der Ausdruck der allgemeinen Ansicht — hat nach unseren Untersuchungen die Beweiskraft verloren.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure (Formel I).

Dehydro-benzoylessigsäure wird bei Zimmertemperatur mit einem kleinen Überschuß alkoholischen Methylamins übergossen. Allmählich wird die Substanz deutlich krystallinisch. Die Reaktion ist beendet, wenn die ganze Masse krystallinisch geworden ist, was gewöhnlich nach 3—4 Tagen der Fall ist. Nach dem Erwärmen mit Tierkohle krystallisiert diese Substanz in schönen, farblosen Krystallen von großer Strahlenbrechung. Schmp. 188°. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform. In Ligroin ist sie nur bei längerem Erwärmen löslich, in siedendem Äther so gut wie unlöslich. In wäßrigen Ätzkali-Lösungen ist sie nur bei längerem Stehen löslich. Eisenchlorid gibt nach einigen Stunden eine tief rote Färbung. Die Aubeute ist sehr gut.

0.20385 g Sbst.: 0.5586 g CO₂, 0.10075 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 9.1 ccm N (27.5°, 760 mm).

C₁₉H₁₅O₃N. Ber. C 74.7, H 4.96, N 4.6.

Gef. » 74.7, » 5.4, » 4.7.

Wenn das *N*-Methyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure auf 180° erwärmt wird, so scheidet sich — nach dem Erkalten der Röhre — ein nicht einheitliches Produkt aus, welches folgendermaßen gereinigt wird: Die rohe Substanz wird in einer minimalen Menge alkoholischen Ammoniaks gelöst und sofort eine große Menge Wasser zugegossen. Es scheidet sich sogleich ein weißer Niederschlag vom Schmp. 176—178° ab. Dieser letztere ist löslich in angesäuertem Wasser. Aus dieser Lösung wird durch Einwirkung von Platinchlorid ein gelbes Chloroplatinat gefällt (Schmelzpunkt unter Zersetzung 218—221°).

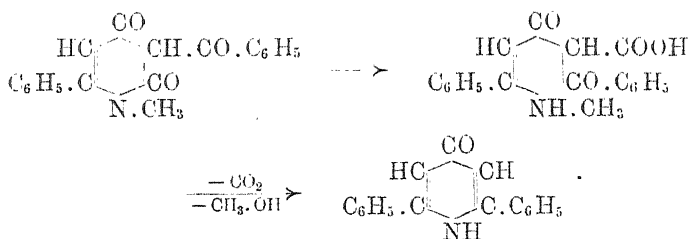
0.1713 g Sbst.: 0.0365 g Pt.

(C₁₇H₁₃NO.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 21.55, Gef. Pt 21.3.

Die Analyse und der Schmelzpunkt des Chloroplatinats, desgleichen die Löslichkeit des erhaltenen Pyridon-Derivates in wäßrigen Ätzkali-Lösungen¹⁾ beweisen, daß bei der Reaktion eine Abspaltung

¹⁾ Wenn man auf eine derartige alkalische Lösung konzentriertes wäßriges Ätzkali einwirken läßt, so erhält man ein Kaliumsalz, dessen Schmelzpunkt mit dem des früher beschriebenen übereinstimmt. B. 42, 2021 [1909].

von Methyl stattgefunden hat, was man folgendermaßen formulieren kann.



N-Phenyl-lactam der Dehydro-benzoylessigsäure.

Diese Verbindung kann man ebenso wie das Methylamin-Derivat erhalten, wenn man die Dehydro-benzoylessigsäure mit alkoholischem Anilin übergießt. Auch hier ist die Reaktion beendet, wenn die ganze Masse deutlich krystallinisch geworden ist, was nach 2—3 Tagen der Fall ist. Diese Substanz erhält man schon nach der ersten Krystallisation aus Alkohol vollständig rein; sie schmilzt bei 203° und ist gelb. Sie ist leicht löslich in kaltem Anilin, Chloroform und warmem Benzol.

In Äther und Ligroin ist sie so gut wie unlöslich. In wäßrigen Ätzkali-Lösungen ist sie viel leichter löslich als das entsprechende Methylamin-Derivat. Eisenchlorid gibt nach mehreren Stunden eine rote Färbung. Beim Auflösen in alkoholischem Kali entsteht eine tief rote Färbung. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.1631 g Sbst.: 0.4699 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.2003 g Sbst.: 7.0 ccm N (23.5°, 756 mm).

C₂₄H₁₇O₃N. Ber. C 78.4, H 4.67, N 3.8.
Gef. » 78.5, » 5.0, » 3.9.

Beim Erhitzen dieser Verbindung mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr (2—3 Stunden auf 180°) scheidet sich nach dem Erkalten ein Produkt aus, welches sehr unscharf schmilzt. Im Ligroin ist ein kleiner Teil davon unlöslich. Dieser Teil, welcher nicht näher untersucht wurde, ist wohl ein Gemisch von verschiedenen Produkten, unter welchen eine stickstoffhaltige Verbindung sein muß, da Platinchlorid ein Chloroplatinat gibt. Aus Ligroin erhält man prachtvolle, lange Nadeln, welche bei 140° schmelzen. Die Analyse, zeigte daß die Verbindung stickstofffrei ist¹⁾.

¹⁾ Nach dem Erhitzen mit Salzsäure kann man in der Lösung die Gegenwart des Anilins durch Chlorkalk beweisen.

0.1750 g Subst.: 0.5266 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.2, H 4.8.

Gef. » 82.1, » 5.0.

Die Lösungsverhältnisse, desgleichen die Analyse und die Schmelzpunktbestimmung zeigen, daß diese Verbindung das α,α -Diphenylpyron ist, welches durch den Übergang des Phenyl-Lactams in die Dehydro-benzoylessigsäure und durch Umwandlung der letzteren erhalten wird.

Über die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine im Molekül einiger Pyridon-Derivate.

Das Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure wird mit einem kleinen Überschuß alkoholischen Methylamins übergossen, wobei sich die Säure allmählich auflöst. Nach 3—4 Tagen — je nach der Konzentration der Lösung — scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher bei 188° schmilzt. Es hat sich also das Methylamin-Derivat gebildet.

Wenn aber das Lactam mit einem großen Überschuß alkoholischen Anilins übergossen wird, so wird der Ammoniak-Rest nur teilweise verdrängt. Man erhält ein Gleichgewicht zwischen dem Lactam und Phenyl-Lactam. Bei einstündigem Erwärmen mit überschüssigem Anilin erhält man aber das Phenyl-Lactam, welches folgendermaßen isoliert wird: Nach dem Erwärmen wird die Lösung mit schwacher, wäßriger Salzsäure behandelt; es bildet sich hierbei salzsaures Anilin, welches in Lösung bleibt, während das gesuchte Phenyl-Lactam (Schmp. 203°) ausfällt¹⁾.

Ganz ebenso kann man das Phenyl-Lactam aus dem Methyl-Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure erhalten.

Wenn ein fein zerriebenes Pulver des N-Methyl-Lactams der Dehydro-benzoylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak übergossen wird, so beobachtet man, daß das Pulver allmählich deutlich krystallinisch wird. Nach 2—3 Tagen gewinnt man ein Produkt, welches bei 267° schmilzt; es hat sich also das Lactam gebildet. Beim längeren Stehen scheiden sich aus der Lösung noch weitere Mengen des Lactams aus. Um diese Verbindung mit dem früher erhaltenen Lactam zu identifizieren, wurde sie mit alkoholischem Ätzkali erwärmt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung erhält man die schon bekannte Monocarbonsäure des Diphenyl-pyridons mit dem Schmp. 243° (unter Zersetzung).

¹⁾ Letzteres löst sich in alkoholischem Ätzkali mit roter Färbung auf.

Zur Neutralisation von 0.0966 g waren 3.4 cem $\frac{N}{10}$ -Kalilauge erforderlich. Der Berechnung nach sind zur Neutralisation einer einbasischen Säure $C_{18}H_{13}O_2N$ 3.3 cem erforderlich.

Wenn die Säure einige Zeit auf 245° erhitzt wird, so erhält man das Diphenyl- γ -pyridon (Schmp. 178°), aus welchem ein Chloroplatinat bereitet wurde (Schmp. $218-221^\circ$ unter Zersetzung).

0.1650 g Stbst.: 0.0353 g Pt.

$(C_{17}H_{13}NO, HCl)PtCl_4$. Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.4.

Dies alles bewies uns, daß bei der Einwirkung von Ammoniak das Methyl-Lactam in das Lactam verwandelt wird.

Besonders anschaulich ist das Verdrängen des Anilin-Restes durch Ammoniak und Methylamin. Das Phenyl-Lactam löst sich ziemlich schnell in alkoholischem Ammoniak auf: nach einigen Stunden scheidet sich ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 267° aus. Beim längeren Stehen scheiden sich noch große Mengen des Lactams aus. Im Filtrat kann man die Gegenwart des Anilins durch Chlorkalk konstatieren. Ganz analog verläuft der Versuch mit Methylamin, nur ist es hierbei manchmal nötig, die Lösung etwas verdunsten zu lassen.

Odessa, Universität.

487. Franz Kunckell: Über das *o*-Oxy-acetophenon, *o*-Oxy-5-chlor-acetophenon und einige Chlor-chalkone und Chlor-flavone.

(Mitbearbeitet von Hrn. Albert Fürstenberg.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Im Jahre 1903¹⁾ habe ich in diesen Berichten mit Hrn. Kessler über das 1-Benzoyl-2-methyl-4-amino-cumaron und einige seiner Derivate mitgeteilt, und 2 Jahre früher habe ich ebenfalls in diesen Berichten über das 2-Oxy-5-acetamino-acetophenon²⁾ berichtet. Genanntes Amino-*o*-oxy-acetophenon habe ich später noch näher untersuchen lassen³⁾ und ersetze jetzt die Amino-Gruppe nach Sandmeyer durch Cl, Br, CN usw., um aus diesen *o*-Oxy-acetophenon-Derivaten Chalkone, Flavone und Cumaranone herzustellen. Durch die Publikationen von J. Tambor in dem letzten und vorletzten Hefte dieser

¹⁾ B. 36, 1260 [1903]. ²⁾ B. 34, 124 [1901].

³⁾ Inaug.-Dissertat. Dirks, 1906.

Berichte sehe ich mich, um mir ein ruhiges Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern, genötigt, diese kurze Mitteilung der Öffentlichkeit zu übergeben.

Darstellung von o-Oxy-acetophenon¹⁾ aus obengenanntem Amino-Derivat.

Zu diesem Zwecke habe ich 10 g 2-Oxy-5-acetamino-acetophenon mit 25 ccm 20-prozentiger Salzsäure gekocht ($\frac{1}{2}$ Stunde), um die Acetyl-Gruppe abzuspalten. Nach kurzer Zeit geht das Amin unter Bildung des salzsauren Salzes in Lösung. Hierauf verdünnt man die Säure mit 25 ccm Wasser und kühlt unter 0° ab, wobei sich das salzsaure Salz abscheidet. Die stark abgekühlte Lösung diazotiert man mit der berechneten Menge Natriumnitrit und trägt die Diazochlorid-Lösung vorsichtig, unter guter Kühlung in die alkalische Zinnchlorür-Lösung ein; alsdann säuert man an und treibt das o-Oxy-acetophenon mit Wasserdämpfen über. Das Produkt ist ein farbloses Öl, das bei 717 mm Druck und 213° unzersetzt siedet. Zur näheren Charakterisierung dieses Ketons wurde es in das Chalkon-Derivat übergeführt, das schon früher von v. Kostanecki hergestellt war. Schmp. 88—89°.

Das 2-Oxy-5, ω -dichlor-acetophenon erhielt Hr. Fürstenberg aus dem 2-Oxy-5-amino- ω -chlor-acetophenon auf dieselbe Weise in weißen Nadeln, die bei 64° schmelzen und aus Petroläther und Alkohol leicht krystallisieren.

0.1424 g Sbst.: 0.1975 g AgCl.

$C_8H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 34.5. Gef. Cl 34.3.

Das entsprechende 5-Brom-o-oxy- ω -chlor-acetophenon bildet gelbliche Nadeln (riecht ähnlich wie Jodoform) vom Schmp. 68°.

0.0683 g Sbst.: 0.1031 g Halogensilber.

$C_8H_6O_2ClBr$. Ber. Cl+Br 46.4. Gef. Cl+Br 46.7.

5-Chlor-2-oxy-chalkon, $C_6H_3Cl(OH).CO.CH:CH.C_6H_5$, wurde aus 5 g obigem 5-Chlor-o-oxy-acetophenon und 2.5 g Benzaldehyd durch Kondensation mit 30-prozentiger Natronlauge erhalten. Dabei färbte sich zunächst die Lösung gelb, die Färbung ging aber schnell in rot über. Gibt man zuviel Lauge auf einmal zu, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Krystallen aus, die dann durch Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade wieder in Lösung gebracht werden müssen. Nach Zusatz der gesamten Natronlauge darf man die Mischung nur noch 2—3 Minuten auf dem Wasserbade erhitzen, da allzulanges Erwärmen die Ausbeute sehr verschlechtert.

¹⁾ Fries und Finck, B. 41, 4271 [1908].

Ebenso nachteilig wirkt auch zu konzentrierte Lauge. Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes wird nun das Chalkon durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure abgeschieden. Das freie Chalkon scheidet sich teils als feste Krystallmasse, teils in Krystallflocken ab. Beim Ansäuern mit Salzsäure muß man entweder kühlen oder die Säure in kleinen Mengen zugeben, um die Bildung eines öligen Harzes zu vermeiden, aus dem nur wenig Ausbeute zu erzielen ist. Das Chalkon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe ohne Fluorescenz; Alkohol, Chloroform, Äther, Petroläther und Xylol nehmen es leicht auf. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit hellgelber Farbe.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben (fächerförmigen) Nadelchen, die bei 108° schmelzen.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 13.7. Gef. Cl 13.6.

5-Chlor-2-oxy-chalkon-dibromid, $C_6H_3Cl(OH).COCHBr.CHBr.C_6H_5$.

Die vorbeschriebene Verbindung addiert leicht Brom unter Aufspaltung der Doppelbindung. 1 g Chalkon wurde in 3 cem Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 0.5 g Brom in 1 cem Chloroform tropfenweise zugegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb das Dibromid, das aus Alkohol in kleinen, weißen Würfelchen krystallisierte und bei 185° schmolz: es löst sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther auf.

0.0969 g Sbst.: 0.1200 g Halogensilber.

$C_{15}H_{11}O_2Br_2Cl$. Ber. Br_2+Cl 46.6. Gef. Br_2+Cl 46.7.

Die Arbeit ist auch auf die oben angegebenen Brom- und Cyan-Verbindungen ausgedehnt worden¹⁾. Bald werde ich über alle diese Verbindungen mehr berichten.

Rostock, den 10. Dezember 1911.

¹⁾ Hier möchte ich noch mitteilen, daß ich auch die Einwirkung von Halogen-säurechloriden auf α - und β -Acetnaphthalid untersucht habe.

Kunckell.

488. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis
der Bestandteile ätherischer Öle.

(Zur Konstitutionsaufklärung der aktiven Caryophyllene; Abbau der aktiven Caryophyllene zu monocyclischen Derivaten.)

(Eingegangen am 6. Dezember 1911.)

Bisher ist es nur bei einer Sesquiterpen-Reihe möglich gewesen, Einblick in die Konstitution zu erhalten, nämlich bei der Santalol- und Santalen-Reihe, deren Natur F. W. Semmler¹⁾ aufgeklärt hat. Es ist uns nunmehr gelungen, auch die Konstitutionsformel für das Caryophyllen in den hauptsächlichsten Umrissen klarzulegen. Aus den Untersuchungen von E. Deußen²⁾ geht mit Sicherheit hervor, daß im Caryophyllen ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen vorliegt. Trotz sehr umfangreicher Arbeiten von C. W. Haarmann³⁾ und E. Deußen⁴⁾ ist es bisher nicht gelungen, über den Aufbau des Caryophyllenmoleküls einen sicheren Anhalt zu gewinnen. Deußen vertritt die Ansicht, daß Caryophyllen ein Naphthalin-Derivat vorstellt; wir können uns dieser Ansicht nicht anschließen und verweisen diesbezüglich auf die Schrift: F. W. Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole, Breslau 1910«.

Da zweifellos ein Gemenge von hauptsächlich zwei Caryophyllenen vorliegt, deren Trennung durch Destillation nicht möglich erscheint, so gestaltete sich die Untersuchung schwieriger, indem bei sämtlichen Abbauprodukten im Auge zu behalten war, daß das eine bald zu diesem, bald zu jenem Caryophyllen gehörig sein mußte. Die größte Gefahr bei der Erforschung des Caryophyllens liegt in der äußerst leichten Invertierbarkeit dieses Körpers. So halten wir z. B. das sowohl von Deußen als auch von Haarmann erhaltene Oxydationsprodukt $C_{14}H_{22}O_4$ und dessen Abkömmlinge nicht mehr für ein Produkt des ursprünglichen Caryophyllen-Kerns, sondern glauben, daß es sich vielleicht vom tricyclischen Isocaryophyllen ableitet.

Nach den bisherigen Erfahrungen versprach die Oxydation mit Ozon Aussicht, einen Einblick in das ursprüngliche Caryophyllen-Skelett zu gewähren. Versuche in dieser Richtung liegen von Haarmann⁵⁾ vor, lieferten jedoch kein greifbares Resultat. Ausgedehnte jahrelange Experimente setzen uns in den Stand, durch schrittweise Aboxydation zu wohldefinierten Derivaten zu gelangen, welche hauptsächlich zwei Caryophyllenen zukommen. Wie aus dem folgenden

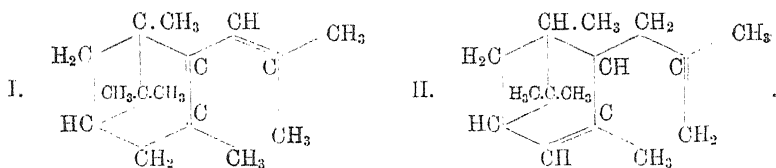
¹⁾ B. 43, 1893 [1910]. ²⁾ A. 356, 1; 359, 245; 374, 111.

³⁾ B. 42, 1062 [1909]; 43, 1505 [1910]. ⁴⁾ B. 42, 376, 680 [1909].

⁵⁾ loc. cit.

experimentellen Teil hervorgeht, entstehen bei der Oxydation mittels Ozon und nachfolgender Zersetzung des Ozonides zwei Reihen von Verbindungen, nämlich saure und neutrale. An Säuren wurden folgende erhalten: 1. $C_8H_{14}O_2$, 2. $C_{11}H_{18}O_3$, 3. $C_{14}H_{22}O_4$. Allen diesen Säuren liegt anscheinend derselbe Trimethyl-tetramethylen-Ring zugrunde. An indifferenten Verbindungen wurden gewonnen: 1. Ein Keton $C_{10}H_{18}O$, 2. wahrscheinlich ein Ketoaldehyd $C_{11}H_{18}O_2$, 3. ein Diketon $C_{12}H_{20}O_2$ und endlich 4. ein Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$. Man erhält also eine recht mannigfaltige Anzahl von Verbindungen. Erst eine eingehende Untersuchung hat uns in den Stand gesetzt, diese Verbindungen in gegenseitige Beziehungen zu bringen.

Wir schlagen vor, folgende zwei Formelbilder für die beiden hauptsächlich aktiven Caryophyllene zugrunde zu legen, wobei wir hinzufügen, daß diese Formelbilder zunächst nur das Verständnis der gewaltigen Anzahl von Derivaten ermitteln sollen:



Durch die Einwirkung von verdünnten Säuren usw. können aus Körpern, denen derartige Formeln zukommen, mit der größten Leichtigkeit Modifikationen entstehen, die auch zweifellos vorhanden sein dürften; die Hauptsache ist und bleibt, daß alle Produkte auf ein und denselben Kern zurückzuführen sind, der mit großer Wahrscheinlichkeit als ein aus wenig Gliedern bestehender Ring — wir neigen einem substituierten Tetramethylen-Ring zu — angesprochen werden muß.

Von den erwähnten Abbauprodukten stehen einerseits das Keton $C_{10}H_{18}O$ und die Säure $C_{11}H_{18}O_3$, andererseits der Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$ und die Diketosaure $C_{14}H_{22}O_4$ in genetischem Zusammenhange, während die Säure $C_8H_{14}O_2$ und das Diketon $C_{12}H_{20}O_2$; welche in geringerer Menge entstehen, scheinbar allein stehen, aber ebenfalls dieselben Derivate des obigen Ringes liefern.

Schon hieraus geht hervor, daß diese zwei großen Gruppen von Abbauprodukten, die bei der Zersetzung des Ozonides entstehen, auch zwei verschiedenen Caryophyllenen entsprechen, welche schon ursprünglich im Roh-caryophyllen enthalten sind. Das eine Caryophyllen, dem eine Terpinolen-Form zukommt, soll als Terp. Caryophyllen (I) bezeichnet werden, das andere Caryophyllen, das eine dem Limonen analoge Doppelbindung in der Seitenkette enthält, möge als

Lim. Caryophyllen (II) bezeichnet werden. Diese Bezeichnung soll es einstweilen noch offen lassen, welche von diesen Caryophyllenen der Nomenklatur von Deußen entsprechen; an anderer Stelle soll auf die einzelnen Beziehungen dieser verschiedenen Caryophyllene Rücksicht genommen werden.

Allen genannten Derivaten, sowohl den Säuren als auch den indifferenten Produkten, scheint, wie bereits oben angedeutet, nach unseren Untersuchungen ein und dasselbe Ringsystem, der nämliche Kern, zugrunde zu liegen. In den verschiedenen Caryophyllenen können wir a priori einen Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethylen-Ring als vorliegend annehmen. Unterziehen wir jedoch die physikalischen Konstanten der Dicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, die als Caryophyllensäure bezeichnet werden soll, und welche das Endprodukt der Oxydation der meisten dieser Verbindungen vorstellt, ferner jene ihres Dimethylesters, sowie die Daten des Methylketons einer kritischen Beleuchtung, so scheidet der Hexa- und Pentamethylen-Ring aus der Diskussion aus, da entsprechende Verbindungen aus der Menthon-, Campher- resp. Feuchon-Reihe bekannt sind und die physikalischen Daten aller dieser Ringe nicht mit der Caryophyllensäure übereinstimmen. Es bleibt nur die Möglichkeit des Vorliegens eines Tri- oder Tetramethylen-Ringes übrig. Gegen ersteren spricht die außerordentliche Beständigkeit der Caryophyllensäure gegen Salpetersäure, da sonst eine Isopropylgruppe angenommen werden müßte, die gegen konzentrierte Salpetersäure nicht so widerstandsfähig wäre.

Aus diesem Grunde erscheint es uns als höchst wahrscheinlich, daß im Caryophyllen ein mehrfach methylierter Tetramethylen-Ring vorliegt, wofür die große Ähnlichkeit der Caryophyllen-Derivate mit denen des Pinens spricht. Wir stellen die Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$, und ihre Derivate der von uns erhaltenen Caryophyllensäure und ihren Abkömmlingen gegenüber. Die Monoketo-carbonsäure, $C_{11}H_{18}O_3$, zeigt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften viel Ähnlichkeit mit der Pinonsäure.

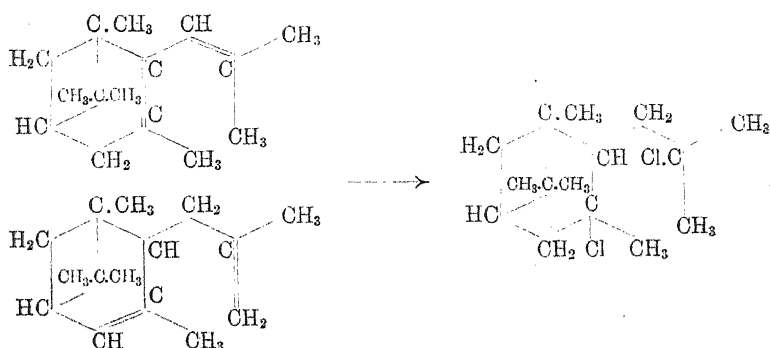
Andererseits aber ergeben sich zweifellos nicht unbedeutende Verschiedenheiten; die größte besteht darin, daß Pinonsäure mit alkalischer Bromlösung glatt Pinsäure liefert, während dagegen von unserer Säure $C_{11}H_{18}O_3$ zwei Kohlenstoffatome aboxydiert werden. Außerdem ergeben einzelne Derivate des Caryophyllens bei der Oxydation mit Salpetersäure Dimethyl-bernsteinsäure, die bisher bei der Oxydation von Pinen nicht beobachtet wurde.

Diese Unterschiede erklären sich, wenn man annimmt, daß sich der Tetramethylen-Ring des Caryophyllens von dem des Pinens durch eine dreifache Substituierung durch Methylgruppen unterscheidet,

während Pinen nur zwei Methylgruppen aufweist. Wir stehen nicht an, im Caryophyllen einen dreifach methylierten Tetramethylen-Ring anzunehmen, wollen uns aber einstweilen über die Stellung der einen Methylgruppe noch nicht aussprechen.

Der Unterschied zwischen den beiden Caryophyllenen kann einerseits in der Lage der Doppelbindung im Kern, andererseits jener in der Seitenkette beruhen. Diesen beiden Caryophyllenen entsprechen die oben erwähnten zwei Hauptgruppen von Abbauprodukten.

Aus den obenstehenden Formeln würden sich aber auch die Unterschiede des aus dem festen Dichlorhydrat regenerierten Caryophyllens von dem natürlichen zwanglos ergeben. Da ersteres rechts dreht, so ist es sehr leicht möglich, daß die Doppelbindung im Kern nach zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen hin Salzsäure abspaltet, da an zwei im Kern benachbarten Kohlenstoffatomen abspaltbarer Wasserstoff verfügbar ist. Wahrscheinlich entsteht ein Gemenge beider möglicher künstlicher Caryophyllene, die aber immer dasselbe feste Chlorhydrat liefern, wie aus folgenden Formeln ohne weiteres ersichtlich ist:



Erwähnt sei hier auch, daß wir aus dem Deußenschen Caryophyllen, entstanden durch Zersetzung der Caryophyllen-Nitrosit-Mutterlaugen mittels Wasserdampf, das normale Dihydrochlorid vom Schmp. 69° erhalten haben, das seinerseits durch die von uns angegebene Behandlung¹⁾ mit methylalkoholischer Kalilauge dasselbe rechtsdrehende regenerierte Caryophyllen liefert.

Experimenteller Teil.

Caryophyllen-ozonid.

Käufliches Caryophyllen von Heine & Co. wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln verdünnt ozonisiert. Chloroform, Chloräthyl und Eisessig haben sich als die geeignetsten Solvenzien erwiesen. Das

¹⁾ F. W. Semmler und E. W. Mayer, B. 43, 3451 [1910].

Ozon wurde von einem Siemens & Halskeschen Ozonapparat entwickelt und das Ozon-Sauerstoff-Gemisch nur solange durch das Caryophyllen geleitet, bis eine herausgenommene Probe mit Brom nicht mehr reagierte, d. h. die braune Färbung stehen blieb. Für eine Portion von 20 g Caryophyllen war meistens eine Dauer von 7—9 Stdn. erforderlich. Das Caryophyllen-ozonid, das in schönster Form erhalten wird, wenn man in Chloräthyl ozonisiert und das Lösungsmittel im Vakuum bei etwa 20° verdunstet, stellt ein weißes, amorphes, staubiges Pulver dar. Es zeigt die typischen Merkmale der Ozonide, setzt Jod aus Jodkalium in Freiheit, verpufft auf dem Platinblech usw. Es ist in Chloroform, Eisessig, Aceton, Essigäther und Benzol sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Petroläther. Durch Holzgeist, Äthylalkohol oder Äther läßt es sich in einen weitaus größeren Teil löslichen Ozonides und in einen kleineren Teil unlöslichen Ozonides trennen. Das lösliche Ozonid entspricht der Formel $C_{15}H_{24}O_6$, stellt also ein normales Ozonid dar:

0.1255 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0947 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O_6$. Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. » 59.63, » 8.38.

Die Analysen des unlöslichen Ozonides, die nur unter großen Schwierigkeiten vorgenommen werden konnten, da es sehr heftig verpufft, sprechen, ohne volle Sicherheit zu gewähren, für ein Additionsprodukt von 7 oder 8 Atomen Sauerstoff.

Versuche, das Ozonid mit Wasser zu verkochen, mit Alkohol und Zinkstaub oder mittels feuchtem Äther und Aluminiumamalgam zu zersetzen, erwiesen sich als für unsere Zwecke nicht geeignet. Es wurde daher das Ozonid nicht isoliert, sondern auf folgende Art verfahren: Je 20 g Caryophyllen wurden in 80 g Eisessig gelöst (ist derselbe nicht 100-prozentig, so bleibt ein Teil ungelöst, was jedoch nichts schadet) und bis zur Brom-Beständigkeit ozonisiert. Zwei solcher Proben wurden vereint mit soviel Eisessig verdünnt, daß im ganzen die 12-fache Menge von angewandtem Caryophyllen, also für 40 g Caryophyllen 480 g Eisessig, zur Verdünnung genommen wurden. Erhitzt man diese Lösung auf 95°, so beginnt eine lebhaft Gasentwicklung, gleichzeitig wird durch die Zersetzung des Ozonides soviel Wärme entbunden, daß die Temperatur von selbst auf 114—115° steigt. Es entweichen Ströme von Kohlensäure und Formaldehyd. Man hält die sich allmählich schwach braun färbende Eisessiglösung 40 Minuten lang auf etwa 110° und verarbeitet sie nach dem Erkalten.

Die Eisessiglösung, welche die Spaltungsprodukte des Ozonids enthält, wird so lange mit Wasser verdünnt, bis keine weitere Zunahme der Trübung wahrnehmbar ist, und hierauf ausgeäthert, der

Äther einmal mit Wasser gewaschen und dann mit Sodalösung so lange geschüttelt, bis keine Säure mehr im Äther ist. Durch vorsichtiges Ansäuern der Sodalösung mit 50-proz. Schwefelsäure und Ausäthern erhält man die sauren Spaltungsprodukte (A) der Ozonisierung, während die indifferenten (B) im durch Soda von Säure befreiten Äther gelöst sind.

A. Die sauren Spaltungsprodukte. Nach dem Eindampfen des Äthers hinterbleiben die sauren Spaltungsprodukte mit Essigsäure gemischt; diese wird im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur vorweggenommen und hierauf das Säuregemisch destilliert. Es geht bei 10 mm Druck zwischen 120 und 250° unter ganz schwacher Zersetzung über. Aus 1 kg Caryophyllen erhielten wir 371 g Rohsäuregemisch¹⁾.

Das Rohsäuregemisch wird zur Entfernung von bei der Destillation entstandenen indifferenten Produkten nochmals an Soda gebracht und nach der abermaligen Isolierung fraktioniert. Es wurden folgende Hauptfraktionen aufgefangen:

1. Sdp₁₄. = bis 212°, 2. Sdp₁₄. = 212—225°,
3. Sdp₁₄. = 225—245°;

jede dieser Fraktionen wurde nochmals vorsichtig fraktioniert und endlich folgende Hauptfraktionen erhalten:

1. Sdp₁₄. = 120—180°, 21 g, 2. Sdp₁₄. = 180—192° (187—189°), 110 g,
3. Sdp₁₄. = 225—235° (229—231°), 170 g.

Im Fraktionierkolben hinterblieb etwas Harz.

Fraktion 2 stellt eine Ketocarbonsäure, C₁₁H₁₈O₃, dar; Fraktion 3 eine Diketocarbonsäure, C₁₄H₂₂O₄. Aus der ersten Fraktion wurde durch mehrmaliges Fraktionieren die Säure C₈H₁₄O₂ erhalten.

Ketocarbonsäure, C₁₁H₁₈O₃.

Die Säure C₁₁H₁₈O₃ stellt ein recht bewegliches, schwach gelbgrün gefärbtes Öl von folgenden Eigenschaften dar:

Sdp_{11.5}. = 183—187°, d₂₀ = 1.040, α_D²⁰ = + 44°, n_D²⁰ = 1.4677.

C₁₁H₁₈O₃ (Ketosäure). Ber. Mol.-Ref. 52.70. Gef. 52.92.

0.1107 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

¹⁾ Es muß hervorgehoben werden, daß die Destillation der sauren Produkte nur in kleinen Mengen (höchstens aus 2 Portionen zu je 20 g Caryophyllen) vorgenommen werden darf, da sonst teilweise Zersetzung der hochsiedenden Produkte, erkenntlich an bedeutender Abnahme der Drehung, eintritt.

$C_{11}H_{15}O_3$. Ber. C 66.63, H 9.15.
Gef. » 66.12, 66.39, » 9.09, 9.28.

0.3043 g Säure verbrauchten 15.30 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH-Lauge. Ber. 15.30 ccm.

Das Silbersalz, welches durch Versetzen einer genau neutralisierten Säurelösung mit Silbernitrat entsteht, ist rein weiß und bräunt sich im reinen Zustande nur ganz langsam. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, in Benzol dagegen unter Aufquellung löslich.

0.1201 g Rohsubst.: 0.0421 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_3Ag$. Ber. Ag 34.57. Gef. Ag 35.05.

Methylester. Beim Versetzen des trocknen Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht der Methylester der Säure, der von unveränderter Säure oder saurem Ester durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda befreit wurde.

$Sdp_{15.5} = 139-142^\circ$, $d_{20} = 0.9913$, $n_D^{20} = 1.4527$, $\alpha_D^{20} = +42^\circ$.

$C_{12}H_{20}O_3$. Ber. Mol.-Ref. 57.29. Gef. 57.47.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch.

0.1142 g Subst.: 0.2835 g CO_2 , 0.1001 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_3$. Ber. C 67.86, H 9.50.
Gef. » 67.70, » 9.81.

Semicarbazon. 3 g Säure, in Alkohol gelöst, wurden mit 6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 4.5 g Natriumacetat versetzt. Nach etwa einer Stunde fand eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, die sich im Laufe eines Tages noch vermehrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Holzgeist umkrystallisiert. Das Semicarbazon bildet schöne, farblose, deutlich vierseitige Prismen, die ohne Zersetzung bei 183°) scharf schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Holzgeist und Alkohol, leicht in diesen heißen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Äther.

I. (einmal umkrystallisiert) 0.1043 g Subst.: 0.2145 g CO_2 , 0.0787 g H_2O .
— 0.1415 g Subst.: 19.20 ccm N (12° , 764 mm).

II. (zweimal umkrystallisiert) 0.1068 g Subst.: 0.2219 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .
— 0.1338 g Subst.: 13.80 ccm N (19° , 750 mm).

$C_{12}H_{21}O_3N_3$.

Ber. C 56.43, H 8.29, N 16.36.

Gef. » I. 56.09, II. 56.67, » I. 8.44, II. 8.38, » I. 16.34, II. 15.99.

Oxydation der Säure $C_{11}H_{18}O_3$ mit Salpetersäure.

Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ (Caryophyllensäure).

Je 10 g reine Ketosäure wurden mit 120 ccm 27-prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Bei ungefähr 90° beginnt

*) Deußen erhielt bei der Oxydation des Caryophyllens mit $KMnO_4$ eine Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$, die ein Semicarbazon vom Schmp. 186° lieferte; ein weiterer Vergleich dieser Säuren muß vorbehalten bleiben.

unter Entweichen nitroser Gase eine äußerst lebhafte Reaktion, und das bisher unlösliche Öl geht allmählich in Lösung; die Reaktion ist nach 6 Stunden beendet. Nach dem Abkühlen wird die Salpetersäurelösung unter Eiskühlung vorsichtig genau neutralisiert und die Säure in Form ihres weißen, körnigen Silbersalzes isoliert, das abgenutscht und auf Tonplatten getrocknet wurde. Das Silbersalz wurde entweder a) direkt auf freie Säure oder b) auf Methylester verarbeitet.

a) Zur Gewinnung der freien Säure wurde das fein gepulverte Silbersalz in absolutem Äther suspendiert und unter Kühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Silbersulfids wurde der größte Teil des Äthers verdampft und die ätherische Lösung zur Entfernung immer vorhandener Spuren von Salpetersäure (herrührend von mitgerissenem Silbernitrat) mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein schwach gefärbtes Öl, welches fraktioniert wurde.

Vorlauf $\text{Sdp}_{14} = 100-215^\circ$, 2 g. Hauptfraktion $\text{Sdp}_{13} = 215-227^\circ$, $4\frac{1}{2}$ g.

Der Vorlauf erstarrte zum größten Teil zu Krystallen, welche, auf Tonteller gestrichen und aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 132° zeigten.

Mehrere Hauptfraktionen wurden vereint und nach dem Abtrennen von wenigen Tropfen Vorlauf folgende reinste Säure-Fraktion erhalten: $\text{Sdp}_{13} = 222-225^\circ$; Ausbeute 48 %. Die Säure, welche zu einem unbeweglichen, fast farblosen, zähen Sirup erstarrte, konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Diesbezügliche Versuche, welche sowohl von uns, als auch von der Firma Schimmel & Co. in freundlicher Weise unternommen wurden, scheiterten: die Säure wurde zunächst 90 Stunden lang einer Temperatur von -15° ausgesetzt; als dies nichts half, wurde die Säure auf -80° mehrere Stunden lang abgekühlt, dann in einem Dewarschen Gefäß sich ganz langsam erwärmen gelassen, aber auch hierdurch wurde sie nicht zum Krystallisieren veranlaßt.

Dieser Sirup stellt eine Dicarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, Caryophyllensäure, dar, sie besitzt folgende Eigenschaften:

$\text{Sdp}_0 = 215-218^\circ$, $\text{Sdp}_{13} = 222-225^\circ$ (Thermometer im Dampf).

0.1185 g Subst.: 0.2537 g CO_2 , 0.0838 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 58.03, H 7.58.

Gef. » 58.89, » 7.91.

Sie ist in Wasser nicht unbeträchtlich löslich und gibt ein unlösliches, rein weißes, körniges Silbersalz, sowie ein hellblau gefärbtes, in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. Ihrem Alkaliverbrauch nach ist sie eine zweibasische Säure.

0.3116 g Sbst. verbrauchten 33.35 ccm $\frac{N}{10}$ -NaOH-Lauge.

$C_7H_{12}(COOH)_2$. Ber. 33.50 ccm.

Bemerkenswert ist die außerordentliche Beständigkeit der Caryophyllensäure selbst gegen ganz hochprozentige Salpetersäure, durch die sie sogar nach 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und im Rohr keine Veränderungen erleidet. Auch Chromsäure greift sie nicht an.

Dimethylester der Caryophyllensäure. Der über das Silbersalz in gewohnter Weise dargestellte Dimethylester zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp₁₁. = 127—131°, $d_{20} = 1.0456$, $n_D^{20} = 1.4462$, $\alpha_D^{20} = +44^\circ$.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. Mol.-Ref. 54.57. Gef. 54.66.

I. 0.1469 g Sbst. (Rohfraktion): 0.3290 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .

I. Gef. C 61.08, H 8.33.

II. 0.1488 g Sbst. (nochmals fraktioniert): 0.3362 g CO_2 , 0.1128 g H_2O .

II. Gef. C 61.62, H 8.38.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. » 61.64, » 8.47.

Da die beschriebene Caryophyllensäure große Ähnlichkeit mit Pinsäure aufwies, verglichen wir diese und ihren Ester mit unserer Säure und deren Ester.

Aktive krystallisierte *d*-Pinsäure (Schimmel & Co.) destilliert Sdp_{17.5}. = 221—225° und begann nach 24 Stunden zu erstarren. Der Ester der aktiven rechtsdrehenden Pinsäure besitzt folgende Daten:

Sdp₉. = 128—130°, $d_{20} = 1.0548$, $n_D^{20} = 1.4487$, $\alpha_D^{20} = +9^\circ$.

Jener der inaktiven Pinsäure:

Sdp_{17.5}. = 134—138°, $d_{20} = 1.053$, $n_D^{20} = 1.4490$.

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. Mol.-Ref. 54.57. Gef. 54.54.

Während die Caryophyllensäure und ihr Ester also sowohl in ihrem Siedepunkt, ihrer Dichte und ihrer Beständigkeit gegen heiße Salpetersäure große Ähnlichkeit mit Pinsäure aufweisen, ergibt sich in dem Umstande, daß die aus Caryophyllen gewonnene Dicarbonsäure ein Anhydrid gibt, während weder aktive noch inaktive Pinsäure eines zu geben imstande sind, ein bedeutsamer Unterschied.

Anhydrid der Caryophyllensäure, $C_9H_{12}O_3$. 3.5 g Caryophyllensäure wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat $1\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten in Äther gelöst, dieser mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur das Essigsäureanhydrid verjagt. Es hinterblieb ein Öl, das in der Hauptmenge zwischen 152—158° unter 10 mm Druck sott; es besitzt:

$d_{20} = 1.1399$, $n_D^{20} = 1.4755$, $\alpha_D^{20} = -28^\circ$.

$C_9H_{12}O_3$. Ber. Mol.-Ref. 41.39. Gef. 41.78.

Es stellt eine schwach gelbliche, recht leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

I. 0.1172 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — II. 0.1458 g Sbst.: 0.3411 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.25, H 7.19.

Gef. » I. 63.73, II. 63.82, » I. 7.02, II. 6.96.

b) Verarbeitet man das bei der Oxydation der Säure C₁₁H₁₈O₃ mit Salpetersäure erhaltene Silbersalz nicht direkt auf freie Säure, sondern stellt durch Einwirkung von Jodmethyl den Dimethylester dar, so erhält man durch Fraktionieren folgende Anteile aus 26 g Säure:

1. Fraktion: Sdp₁₈. 95–125°, 3 g. 2. Fraktion: Sdp₁₈. 125–150°, 10 g.
3. Fraktion: Sdp₁₈. 150–225°, 3½ g.

Durch wiederholtes systematisches Durchfraktionieren mittels des Wurtz-Claisen-Kolbens¹⁾ erhielten wir folgende 2 Hauptfraktionen:

I. Sdp₁₇. = 95–100°, d₂₀ = 1.068, n_D = 1.4276, α_D = + 4°, 2.9 g.

II. Sdp₁₇. = 131–135°, 10.4 g.

Die erste Fraktion wurde analysiert.

0.2173 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.1530 g H₂O.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.14, H 8.11.

Gef. » 54.72, » 7.88.

Diese Fraktion stellt also, wenn auch nicht ganz rein, den Ester der Dimethyl-bernsteinsäure dar, für den wir, von reiner Dimethyl-bernsteinsäure (Schuchardt) ausgehend, folgende Daten fanden:

Sdp₁₇. = 91–92°, n_D = 1.4234, d₂₁ = 1.050.

C₈H₁₄O₄. Ber. Mol.-Ref. 42.66. Gef. 42.45.

Beim Verseifen der analysierten Fraktion hinterblieben mit etwas Öl behaftete Krystalle, die, auf Tonteller gestrichen und aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 132° besaßen, das ist der Schmelzpunkt der reinen Dimethyl-bernsteinsäure. Eine kombinierte Schmelzpunktsbestimmung ergab keinerlei Depression. Die Analyse der Krystalle bestätigte den Befund:

0.0849 g Sbst.: 0.1531 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.28, H 6.90.

Gef. » 49.18, » 6.68.

Die zweite Fraktion stimmte im Siedepunkt, in den physikalischen Daten und der Analyse nach mit dem vorstehend beschriebenen Dimethylester der Caryophyllensäure, C₉H₁₄O₄, überein, die auch nach dem Verseifen des Esters resultierte.

Ähnliche Resultate wie die Oxydation mit Salpetersäure liefert auch die Oxydation mit alkalischer Brom-Lösung, wengleich diese

¹⁾ R. Willstätter, E. W. Mayer und E. Hüni, A. 378, 149.

auch nicht so durchsichtig verläuft, wie die Oxydation mit Salpetersäure. Wir oxydierten nach der Vorschrift von v. Baeyer¹⁾ die Ketsäure mittels alkalischer Bromlösung. Es trat stets sofort starke Ausscheidung von Bromoform neben Tetrabromkohlenstoff ein. Überschüssiges Brom wurde mittels Natriumbisulfit zerstört, die wäßrige, alkalisch gemachte Lösung etwas konzentriert, die beim Versetzen mit 50% Schwefelsäure sich ausscheidende ölige Säure in Äther aufgenommen und das entstehende saure Gemisch sogleich über das Silbersalz in das Methylester-Gemisch verwandelt. Wir erhielten neben Dimethyl-bernsteinsäureester eine Esterfraktion, die ihren Daten und ihrer Analyse nach mit dem Dimethylester der Caryophyllensäure identisch war. Daneben tritt noch in unbedeutender Menge ein hochsiedender Ester auf, dessen Natur einstweilen noch nicht genügend aufgeklärt erscheint. Auch mit Permanganat liefert die Ketsäure die Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$.

5 g Ketsäure wurden neutralisiert und mit 5 Mol. $KMnO_4$ (13.7 g) in 500 g Wasser gelöst, versetzt. Anfangs verschwand die Farbe schnell, blieb aber dann noch 36 Stunden stehen. Sie verschwand ziemlich rasch nach Zufügen von 2 g Kaliumhydroxyd. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, vom Manganschamm filtriert, und die wäßrige Lösung stark eingeengt; nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwer beweglicher Sirup. Zur Reindarstellung der Säure bzw. deren Ester wurde mittels Kupferacetat das schön krystallisierende Kupfersalz ausgeschieden und aus diesem durch Ansäuern die Säure gewonnen, deren Ester folgende Eigenschaften besitzt.

$Sdp_{15} = 124-128^\circ$, $d_{20} = 1.040$, $n_D = 1.4457$, $\alpha_D = +42^\circ$.

0.1171 g Sbst.: 0.2645 g CO_2 , 0.0903 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.64, H 8.47.

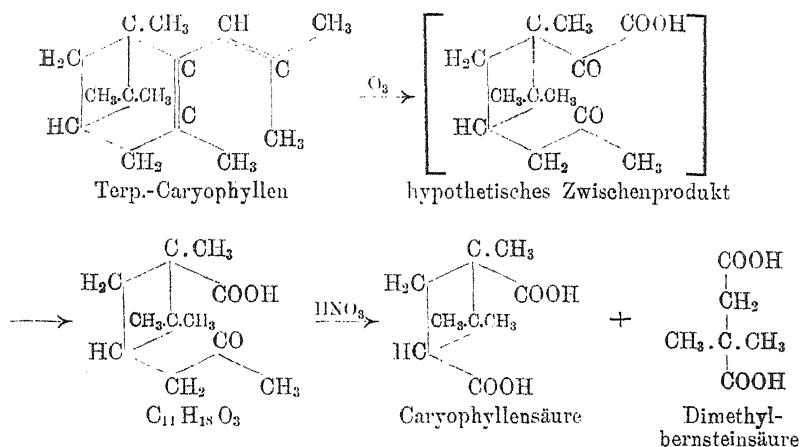
Gef. » 61.60, » 8.63.

Er erweist sich also als identisch mit dem Dimethylester der beschriebenen Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, der Caryophyllensäure.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich also, daß die Ketcarbonsäure sowohl mit Salpetersäure als auch mit Permanganat und mit alkalischer Bromlösung hauptsächlich dieselben Abbauprodukte, das ist in erster Linie die Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$, Caryophyllensäure, neben Dimethyl-bernsteinsäure liefert. Die Oxydation mit alkalischer Brom-Lösung verläuft allerdings am wenigsten glatt, durch die eigentümliche Stellung der Keto- und Carboxyl-Gruppe wird nämlich das Molekül in einer Weise gelockert, daß nicht, wie etwa bei Pinonsäure, glatte Oxydation zu der um einen Kohlenstoff ärmeren Pinsäure erfolgt, sondern daß 2 Kohlenstoffatome aboxydiert

¹⁾ B. 29, 25 [1896].

werden. Trotzdem liegt kein Zweifel vor, daß es sich bei unserer Säure um eine Methyloketo-carbonsäure handelt. Die Bildung der Ketocarbonsäure aus dem Ozonid und ihr weiterer Abbau stellt sich etwa folgendermaßen dar:



Es erscheint uns als sicher, daß die Ketocarbonsäure also nicht ein primäres Spaltungsprodukt der Ozonisierung ist, sondern durch Abspaltung von Kohlenoxyd sekundär aus dem hypothetischen primären Spaltungsprodukt hervorgegangen ist.

Diketocarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

Als zweites saures Hauptprodukt der Ozonid-Spaltung tritt die Diketocarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ auf. Sie bildet ein zähflüssiges gelbes Öl vom $\text{Sdp}_{11.5} = 229-232^\circ$, $d_{20} = 1.0830$, $n_D^{20} = 1.4804$, $\alpha_D^{20} = +41^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (Diketocarbonsäure). Ber. Mol.-Ref. 66.72. Gef. 66.53.

0.1347 g Subst.: 0.3274 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 69.09, H 8.80.

Gef. » 66.29, » 8.81.

0.4400 g Säure verbrauchten 18.40 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH-Lauge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (einbasisch). Ber. $\frac{1}{10}$ -NaOH-Lauge 18.53 ccm.

Das Silbersalz der Säure ist löslich in Benzol; es beginnt sich bei 130° zu bräunen und schmilzt bei ca. 145° .

Methylester. Er entsteht durch Behandlung des Silbersalzes der Säure auf bekannte Weise mittels Jodmethyl:

$\text{Sdp}_{12} = 184-188^\circ$, $d_{20} = 1.047$, $\alpha_D^{20} = +38^\circ$, $n_D = 1.4680$,

und stellt eine fast farblose, angenehm nach Thymian riechende, mäßig bewegliche Flüssigkeit dar.

I. 0.1007 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0838 g H₂O. — II. 0.1520 g Sbst.: 0.3721 g CO₂, 0.1240 g H₂O.

C₁₅H₂₄O₄. Ber. C 67.12, H 9.01.

Gef. » I. 66.73, II. 66.77, » I. 9.31, II. 9.13.

Reaktionsprodukt mit Semicarbazid. 2 g Säure mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzt, ergaben nach 24 Stunden keine Ausscheidung. Diese erfolgt, wenn man die klare Lösung auf Eis gießt. Das Rohprodukt schmilzt bei 85°. Es wurde in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert und mittels Petroläther gefällt, worauf es flockig ausfiel. Zur nochmaligen Reinigung lösten wir es in Holzgeist und fällten es mittels Äther. Das Produkt sintert bei 96° und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei etwa 120°. Es ist recht löslich in kaltem Alkohol, Holzgeist und Aceton, löslich in Essigäther, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther.

Oxydation der Diketocarbonsäure mit Salpetersäure.

15 g Säure C₁₄H₂₂O₄ wurden mit 150 ccm Salpetersäure (2 Tle. konzentrierte, 1 Tl. 30-prozentige) 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter lebhaftester Reaktion die Säure allmählich in Lösung ging. Die Salpetersäure wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Verdünnen mit Wasser entfernt. Es hinterblieb ein gelblich gefärbtes, zähes Öl, das von Krystallen durchsetzt war. Beim Aufnehmen in Äther hinterblieben 1.1 g Krystalle a), die mit Äther nachgewaschen wurden. Die ätherische Lösung des Öls wurde verdampft und das Öl destilliert.

I. Fraktion: Sdp₁₇. = 120–200°, 2 g. Diese Fraktion erstarrte im Eisschrank fast vollkommen (b).

II. Fraktion: Sdp₁₅. = 200–250°, 6 g (c).

Die Krystalle a) zeigten den Schmelzpunkt von 181°; sie wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 182° unter Wasserabspaltung. Die Krystalle sind in Benzol und Äther schwer, in kaltem Holzgeist und Alkohol beträchtlich löslich. Dem Schmelzpunkte und den Löslichkeitsverhältnissen nach liegt reine Bernsteinsäure vor; bestätigt wurde diese Annahme durch die Untersuchung von b); die auf Tonteller abgepreßten Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisiert und schmolzen bei 118–119°. Sie sind identisch mit Bernsteinsäureanhydrid, 0.9 g.

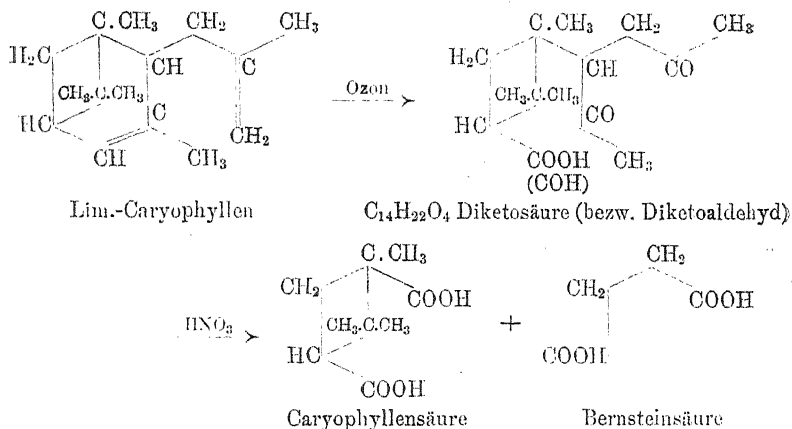
Die Fraktion c) wurde nochmals fraktioniert, ein kleiner Vorlauf abgetrennt, die Hauptmenge zeigte:

Sdp₉. = 216–226°, Ausbeute 4½ g. Sie bildet einen fast farblosen, vollkommen zähen Sirup. Der Siedepunkt der Säure, ihre Eigenschaften, sowie die Analyse und Titration ergaben, daß Caryophyllensäure, C₉H₁₄O₄, vorliegt, welche auch bei der Oxydation der Ketsäure C₁₁H₁₈O₃ entsteht. Zu ihrer Identifizierung wurde ihr Di-

methylester dargestellt, dessen Siedepunkt, Dichte und Brechungs-exponent mit dem vorstehend beschriebenen Dimethylester und der Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ vollständig übereinstimmt.

Die Oxydation der Diketocarbonsäure mit alkalischer Brom-Lösung gibt weniger glatte Resultate. Es entsteht neben der Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ ein Gemisch verschiedener hochsiedender Säuren.

Die Entstehung der Säure $C_{14}H_{22}O_4$ aus dem Ozonid und ihr weiterer Abbau mit Salpetersäure denken wir uns etwa nach folgendem Schema verlaufend:



Säure $C_8H_{14}O_2$. Aus den Vorläufen, die man bei der Destillation der sauren Anteile erhält, welche bei der Ozonid-Spaltung entstehen, läßt sich in ganz geringer Menge eine niedrig siedende Säure $C_8H_{14}O_2$ isolieren. Aus einem Kilogramm Caryophyllen erhielten wir 6 g Säure; sie besitzt folgende Eigenschaften:

Sdp.₉ = 120–128°, d_{20} = 0.9827, n_D^{20} = 1.4457, α_D^{20} = +17°.

0.3677 g Subst. verbrauchten 26.00 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_8H_{14}O_2$ (einbasisch). Ber. $\frac{1}{10}$ -NaOH 25.89 mm.

Methylester. Der über das Silbersalz in gewohnter Weise erhaltene Ester hat folgende Eigenschaften:

Sdp.₉ = 64–68°, d_{20} = 0.922, α_D^{20} = +20°, n_D^{20} = 1.4316.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 43.29. Gef. 43.23.

I. 0.0707 g Subst.: 0.1776 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — II. 0.1018 g Subst.: 0.2559 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. C 69.23, H 10.31.

Gef. » I. 68.51, II. 68.55, » I. 10.20, II. 9.91.

Amid. Das Amid, das auf mehrfach beschriebene Art erhalten wurde, zeigt den Schmp. 96°. Er ist in verdünntem Holzgeist mäßig löslich.

0.1314 g Sbst.: 11.1 ccm N (17° , 751 mm).

$C_8H_{15}ON$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.69.

B. Indifferente Spaltungsprodukte.

Beim Abdampfen des die indifferenten Spaltungsprodukte der Ozonisierung enthaltenden Äthers hinterbleiben diese als Öl; es wurde der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei etwa 120° findet eine schwache Gasentwicklung statt, dann aber tritt ruhiges Sieden ein, und das Gemisch der indifferenten Produkte geht unter 10 mm Druck zwischen 90° und 250° über. Aus 1 kg Caryophyllen resultierten 284 g indifferente Produkte. Diese wurden nochmals in Äther genommen und der Äther zur Entfernung kleiner Mengen Säuren (10 g) nochmals mit Sodalösung behandelt und fraktioniert; es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

I. Sdp₁₄. bis 120° (23 g), II. Sdp₁₄. $120-170^{\circ}$ (60 g), III. Sdp₁₄. $170-220^{\circ}$ (85 g), IV. Sdp₁₄. $220-250^{\circ}$ (12 g), V. Rückstand ca. 20 g.

Mittels kombiniertem Wurtz-Claisen-Kolben zerlegten wir die Fraktionen durch häufig wiederholte systematische Fraktionierungen in folgende reinste Hauptfraktionen:

I. Sdp_{11.5}. $73-76^{\circ}$ (20 g), II. Sdp_{13.5}. $135-145^{\circ}$ ($139-143^{\circ}$) (40 g), III. Sdp₁₃. $179-189^{\circ}$ ($181-184^{\circ}$) (80 g).

I. stellt ein Keton $C_{11}H_{18}O$ dar, II. wahrscheinlich das Gemisch eines Ketoaldehyds mit einem Diketon $C_{12}H_{20}O_2$, III. einen Diketoaldehyd $C_{14}H_{22}O_3$.

Keton $C_{10}H_{18}O$.

Das Keton $C_{10}H_{18}O$ siedet unter 11.5 mm Druck zwischen 73° und 76° . Es stellt eine leicht bewegliche, schwach grünlich gefärbte, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit dar:

$d_{20} = 0.8823$, $n_D^{20} = 1.4387$, $\alpha_D = -7^{\circ}$.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. Mol.-Ref. 46.31. Gef. 45.93.

Es ist mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln mischbar.

0.1342 g Sbst.: 0.3823 g CO_2 , 0.1415 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.85, H 11.77.

Gef. » 77.69, » 11.79.

Semicarbazon $C_{10}H_{15}:N.NH.CO.NH_2$.

Nach dem Versetzen des Ketons mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat fällt das Semicarbazon in Form weißer Krystalle aus. Aus Holzgeist krystallisiert es in schön ausgebildeten, häufig quadratisch, oft nur rechtwinkligen Plättchen vom Schmp. 176° , die in Alkohol und Holzgeist in der Kälte schwer, in den anderen gebräuchlicheren Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1111 g Sbst.: 0.2559 g CO_2 , 0.0991 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 62.83, H 9.59.

Gef. » 62.82, » 9.98.

Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Aus dem Keton erhielten wir durch Reduktion den entsprechenden Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. 3.5 g Keton mit 9 g Natrium und Alkohol, nach Ladenburg reduziert, ergaben ein Öl von folgenden Eigenschaften:

$\text{Sdp}_{11.5} = 87-89^\circ$, $d_{20} = 0.8707$, $n_D^{20} = 1.4507$, $\alpha_D^{20} = -6^\circ$,

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. Mol.-Ref. 47.55. Gef. 48.26.

Ausbeute 2.6 g.

0.1004 g Sbst.: 0.2820 g CO_2 , 0.1172 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 76.85, H 12.94.

Gef. » 76.60, » 13.07.

Chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCl}$. 2.4 g Alkohol wurden in trockenem Petroläther gelöst und mit 3.5 g Phosphorpentachlorid $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das Chlorid siedet unter 10 mm Druck bei $70-73^\circ$, Ausbeute 1.6 g, $d_{20} = 0.882$; es riecht ätherisch.

Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. 1.6 g Chlorid wurden mit 20 g Chinolin 15 Minuten lang auf 240° erhitzt, in Äther aufgenommen, dieser mit Schwefelsäure zweimal ausgeschüttelt und das zurückbleibende Öl über Kalium destilliert.

$\text{Sdp}_{11.5} = 50-54^\circ$, $d_{20} = 0.812$, $n_D^{20} = 1.4410$, $\alpha_D^{20} = -6^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Ber. Mol.-Ref. 43.53. Gef. 44.20.

Oxydation des Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ mit alkalischer Brom-Lösung.

6.2 g Keton wurden mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd, 300 g Wasser und 20 g Brom versetzt und auf der Maschine 12 Stunden geschüttelt. Es fand Ausscheidung von 6 g Tetrabromkohlenstoff statt. Die alkalische Lösung wurde nach dem Abtrennen von Tetrabromkohlenstoff zur Entfernung indifferenten Bestandteile mit Äther geschüttelt, das überschüssige Brom durch Schwefelsäure und Natriumbisulfit zerstört, wieder alkalisch gemacht und die Lösung stark eingeeengt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern hinterblieben $5\frac{1}{2}$ g eines Öls, das destilliert wurde. $\text{Sdp}_{17} = 135-140^\circ$. Die über dem Ester gereinigte Säure sott scharf unter 13.5 mm Druck bei $131-133^\circ$ und zeigte folgende Daten:

$d_{23} = 0.9773$, $n_D^{20} = 1.4500$, $\alpha_D^{20} = -7^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. Mol.-Ref. 43.23. Gef. 43.06.

Die Säure ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl von schweißähnlichem Geruch; sie ist einbasisch.

0.1949 g Sbst. verbrauchten 12.40 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. — $C_8H_{15}.COOH$
ber. 12.50 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Ihr Silbersalz schmilzt bei 219° und bräunt sich bei etwa 160° .

Methylester. Der Methylester, aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl erhalten, ist ein dropsartig riechendes Öl von folgenden Daten:

$Sdp_{15} = 86-89^{\circ}$, $d_{25} = 0.9208$, $n_D^{20} = 1.4360$, $\alpha_D^{20} = -5\frac{1}{2}^{\circ}$.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 47.90. Gef. 48.30.

0.1211 g Sbst.: 0.3106 g CO_2 , 0.1144 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.54, H 10.66.

Gef. » 69.96, » 10.48.

Amid, $C_9H_{17}ON$. 0.75 g Säure wurden nach der Vorschrift von O. Aschau mit 0.3 g Phosphortrichlorid 15 Minuten lang auf $90-100^{\circ}$ erwärmt, dann stark abgekühlt; das Phosphoroxychlorid erstarrt an den Gefäßwandungen, und das Säurechlorid wurde langsam, so daß kein Aufzischen erfolgt, in überschüssiges, gut gekühltes, wäßriges Ammoniak gegossen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Dieser krystallisiert aus verdünntem Holzgeist in großen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 114° . Das Amid ist leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, Essigäther und Äther.

0.1545 g Sbst.: 12.00 ccm N (23° , 760 mm).

$C_9H_{17}ON$. Ber. N 9.02. Gef. N 8.95.

Oxydation des Ketons mit Salpetersäure.

14 g Keton wurden 10 Stunden lang mit 140 ccm 27-prozentiger Salpetersäure oxydiert. Es fand lebhaftere Einwirkung statt. Nach teilweisem Neutralisieren der Salpetersäure wurde das auf der wäßrigen Schicht schwimmende Öl in Äther genommen, der Äther mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, dessen $Sdp_{15} = 117-123^{\circ}$ (6.5 g Ausbeute) war.

$d_{20} = 0.976$; $n_D^{20} = 1.4447$; $\alpha_D^{20} = +7^{\circ}$.

Es wurde nochmals fraktioniert und die Hauptmenge nach Abtrennen von 1 g Vorlauf aufgefangen.

$Sdp_{12} = 119-122^{\circ}$; $d_{20} = 0.972$; $n_D^{20} = 1.4457$; $\alpha_D^{20} = +7\frac{1}{2}^{\circ}$.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 38.53. Gef. 38.96.

0.1110 g Sbst.: 0.2758 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.56, H 9.93.

Gef. » 67.77, » 9.80.

Methylester. Dieser wurde wie gewöhnlich dargestellt.

$Sdp_{15} = 69-73^{\circ}$; $d_{20} = 0.9359$; $n_D^{20} = 1.4307$; $\alpha_D^{20} = +2^{\circ}$.

$C_9H_{16}O_2$. Ber. Mol.-Ref. 43.30. Gef. 43.15.

Amid, $C_8H_{15}ON$. 1.8 g Säure wurden, wie vorstehend angegeben, auf das Amid verarbeitet. Das Rohprodukt wurde in Essigäther gelöst, von etwa

anorganischen Salzen abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

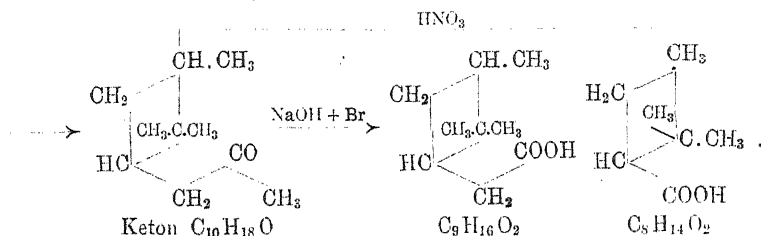
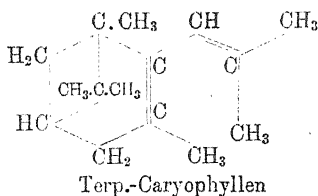
Es scheiden sich kleine Nadelchen aus, die unter dem Mikroskop flache, vierseitige Prismen darstellen und bei 115—116° schmelzen. Das Amid ist sehr leicht löslich in Holzgeist und Alkohol, mäßig löslich in kaltem Essigäther, leicht in heißem, sehr schwer löslich in in Petroläther.

0.1078 g Stbst.: 0.2703 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1101 g Stbst.: 9.50 ccm N (17°, 755 mm).

C₈H₁₅ON. Ber. C 68.04, H 10.71, N 9.93.

Gef. » 68.34, » 10.76, » 9.90.

Das Keton C₁₀H₁₈O stellt ein sekundäres Spaltungsprodukt der Ozonisierung dar. Seine Entstehung und der Abbau läßt sich etwa folgendermaßen darstellen:



Diketon C₁₂H₂₀O₂.

Aus der bei 13.5 mm zwischen 135° und 145° siedenden Fraktion der indifferenten Bestandteile isolierten wir ein Diketon C₁₂H₂₀O₂. Die hauptsächlich bei dem genannten Druck zwischen 139° und 143° übergehende, schwach gelblich gefärbte Fraktion besitzt: d₂₀ = 0.9736; α_D²⁰ = +34°; n_D²⁰ = 1.4627. Das Öl wird in der Kälte von neutralem Permanganat etwas angegriffen. Wir reinigten es von anscheinend vorhandenem Aldehyd, indem wir es mit 1 Mol. Permanganat schüttelten.

25 g des Öls wurden mit 2 g KMnO₄, in Wasser gelöst, 3 Stunden geschüttelt; es fand nur teilweise Entfärbung statt. Zur vollständigen Entfärbung des überschüssigen Permanganats wurde unter Zu-

gabe von $\frac{1}{2}$ g Kalilauge kurz auf dem Wasserbade erwärmt, vom Mangan-Schlamm abfiltriert, dieser mit schwefliger Säure behandelt und alsdann ausgeäthert; der Äther wurde mit Soda gewaschen, getrocknet und das indifferente Öl destilliert. Es resultierte ein vollkommen farbloses, leicht bewegliches Öl von folgenden Eigenschaften:

Sdp.₉ = 137–142° (Thermometer im Dampf); d_{20} = 0.9600; n_D^{20} = 1.4677; α_D^{20} = +34°.

I. 0.0849 g Sbst.: 0.2289 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — II. 0.1095 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.39, H 10.27.

Gef. I. » 73.53, » 10.29.

» II. » 73.53, » 10.47.

Um die Einheitlichkeit dieser Fraktion zu beweisen, haben wir nochmals mit $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff oxydiert. Das Produkt war in neutraler Lösung gegen Permanganat beständig. Die Entfärbung fand erst in der Hitze nach Zusatz von etwas Alkali statt. Nach der in gleicher Weise vorgenommenen Aufarbeitung resultierte ein Produkt, welches denselben Siedepunkt und folgende Daten aufwies:

d_{20} = 0.9598; n_D = 1.4622; α_D = +39°.

0.1220 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.1134 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.39, H 10.27.

Gef. » 73.52, » 10.33.

Aus 25 g Rohketon erhielten wir 15 g reinsten Diketons. Dieses ist gegen Fehlingsche Lösung beständig, reduziert jedoch in der Hitze ammoniakalische Silberlösung, was mit der bekannten Eigenschaft gewisser Diketone in Einklang zu bringen ist.

Semicarbazon. Beim Versetzen einer Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat mit dem im Alkohol gelösten Diketon scheiden sich nach 3 Stunden Krystalle aus, welche abfiltriert wurden. Das Reaktionsprodukt löst sich sehr schwer in viel heißem, absolutem Alkohol (1 g ca. in 300 ccm) und scheidet sich nach teilweisem Einengen der Lösung in feinen Krystallen ab, die scharf bei 219° schmelzen.

0.0988 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.0890 g Sbst.: 18.0 ccm N (18°, 754.5 mm).

C₁₄H₂₄N₅O₂. Ber. C 57.14, H 8.48, N 23.13.

Gef. » 57.23, » 9.06, » 23.34.

Oxydation des Diketons mit Salpetersäure.

10 g Diketon wurden mit 120 ccm 30-prozentiger Salpetersäure 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach anfänglich lebhafter Reaktion ging das Öl fast vollständig in Lösung und wurde in der mehrfach beschriebenen Weise auf freie Säure verarbeitet. Bei der Destillation wurden 2 Fraktionen erhalten.

I. Fraktion: $\text{Sdp}_{16} = 100-216^{\circ}$ ($2\frac{1}{2}$ g). — II. Fraktion: $\text{Sdp}_{16} = 216-230^{\circ}$ (2.8 g).

Die erste Fraktion erstarrte zum Teil und die nach dem Abpressen auf Tonteller und Umkrystallisieren aus viel Chloroform erhaltenen Krystalle (1.5 g) zeigten Schmp. $137-138^{\circ}$. Sie sind leicht löslich in Aceton und Holzgeist, schwer in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther. Dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen nach liegt reine Dimethyl-bernsteinsäure vor, eine Mischung mit Dimethyl-bernsteinsäure ergab keine Depression.

Die hochsiedende Säure (II. Fraktion), deren Ester vollkommen übereinstimmt mit dem Dimethylester der Säure $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, erwies sich als identisch mit der beschriebenen Caryophyllensäure.

Oxydation mittels alkalischer Brom-Lösung.

Die Oxydation des Diketons mit alkalischer Brom-Lösung führt, wenn auch nicht so glatt, zu denselben Abbauprodukten wie die Oxydation mit Salpetersäure. In bekannter Weise wurde auf das Diketon alkalische Brom-Lösung einwirken gelassen und das aus der Rohsäure erhaltene Silbersalz auf das Estergemisch mittels Jodmethyl verarbeitet. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten (aus 12 g):

I. Fraktion: $\text{Sdp}_{14} 90-116^{\circ}$, ca. 2 g. II. Fraktion: $\text{Sdp}_{14} 110-130^{\circ}$, $3\frac{1}{2}$ g. III. Fraktion: $\text{Sdp}_{14} 130-170^{\circ}$, 1.9 g.

Die erste Fraktion besaß folgende Daten:

$$d_{20} = 1.046, n_D^{20} = 1.4316.$$

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. Mol.-Ref. 42.66. Gef. 42.60.

0.1558 g Sbst.: 0.3203 g CO_2 , 0.1182 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55.14, H 8.11.

Gef. » 55.01, » 8.27.

Sie besteht also aus Dimethyl-bernsteinsäure-methylester.

Die zweite und dritte Fraktion wurden abermals fraktioniert und eine Fraktion aufgefangen, die den Siedepunkt, die physikalischen Daten und die Zusammensetzung des Dimethylesters der Caryophyllensäure (ca. 3 g) zeigte.

Diketoaldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$.

Als eines der Hauptprodukte der Ozonisierung entsteht der Diketoaldehyd $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$; er besitzt folgende Eigenschaften:

$\text{Sdp}_{13} = 181-184^{\circ}$; $d_{20} = 1.0280$; $n_D^{20} = 1.4774$; $\alpha_D^{20} = -25^{\circ}$.

Es ist ein recht schwer bewegliches, gelbgrün gefärbtes Öl.

I. 0.1062 g Sbst.: 0.2723 g CO_2 , 0.0872 g H_2O . — II. (I nochmals fraktioniert) 0.1383 g Sbst.: 0.3570 g CO_2 , 0.1179 g H_2O .

$C_{14}H_{22}O_3$. Ber. C 70.53, H 9.31.

Gef. I. » 69.92, » 9.18.

» II. » 70.40, » 9.54.

Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf den Diketoaldehyd entsteht in mäßiger Ausbeute ein stickstoffhaltiges Produkt, das bei 80° siedet und bei etwa 116° schmilzt; es ist in Holzgeist leicht löslich. Der Analyse nach liegt kein einfaches Trisemicarbazon vor.

Der Diketoaldehyd geht bei der Oxydation mit Permanganat glatt in die zugehörige vorstehend beschriebene Säure $C_{14}H_{22}O_4$ über, womit ein wichtiger Zusammenhang dieses Abbauproduktes von Caryophyllen mit der Säure $C_{14}H_{22}O_4$ hergestellt erscheint.

5 g Diketoaldehyd wurden in 75 ccm Aceton gelöst und bis zur eben beginnenden Trübung Wasser zugefügt. Zur Oxydation wurde unter fortwährendem Schütteln 2.8 g gepulvertes Kaliumpermanganat ($\frac{5}{4}$ Mol.) zugefügt. Die Entfärbung findet recht schnell statt, und die Oxydation ist im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Zur Entfernung vom unangegriffenen Indifferenten und von Aceton wurde mit Wasserdampf destilliert, vom Mangan-Schlamm abfiltriert und dieser mit heißem Wasser gut nachgewaschen.

Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt das saure Oxydationsprodukt beim Versetzen mit Schwefelsäure ölig aus und wurde ausgeäthert. Das hinterbleibende Öl siedet bei 12 mm Druck zwischen $226-233^\circ$. Ausbeute 2.5 g. Es ist ein hellgelbes Öl, das in seiner Dichte, Brechungsexponenten und Drehung völlig übereinstimmt mit der Diketosäure $C_{14}H_{22}O_4$. Zur weiteren Identifizierung stellten wir noch den Methylester der gewonnenen Säure dar, welcher ebenfalls identisch ist mit dem beschriebenen Ester $C_{15}H_{24}O_4$.

Oxydation des Diketoaldehyds mit Salpetersäure.

Über die Formel des Diketoaldehyds und seiner Derivate vergleiche man oben die entsprechenden Formeln der Diketocarbonsäure.

Die Oxydation des Diketoaldehyds liefert, entsprechend seiner nahen Verwandtschaft mit der Diketocarbonsäure, dieselben Abbauprodukte wie diese, nämlich Caryophyllensäure und Bernsteinsäure.

Dichlorhydrat des Deußenschen Caryophyllens.

6 g des nach der Deußenschen Vorschrift dargestellten Caryophyllens (Sdp_{10} $113-115^\circ$, $d_{20} = 0.8964$, $n_D^{20} = 1.4987$, $\alpha_D^{20} = -23^\circ$) wurden nach der von uns gegebenen Vorschrift¹⁾ auf Dihydro-

¹⁾ F. W. Semmler und E. W. Mayer, B. 43, 3452 [1910].

chlorid verarbeitet. Wir erhielten 3 g eines bei 68—69° schmelzenden Produktes, das sich dem Schmelzpunkte und Drehungsvermögen nach als vollkommen identisch mit jenem Dihydrochlorid erwies, welches wir aus dem natürlichen Caryophyllen erhielten. Durch vorsichtige Abspaltung von Salzsäure mittels methylalkoholischem Kali resultierte das von uns beschriebene »regenerierte« rechtsdrehende Caryophyllen¹⁾.

Ein Versuch, dieses regenerierte rechtsdrehende Caryophyllen über das Nitrosit wieder in das Deußensche linksdrehende Caryophyllen zu verwandeln, führte zu keinem Resultat. Es wurde beim Behandeln der Nitrosit-Lösung mit Wasserdampf dasselbe rechtsdrehende Ausgangsmaterial erhalten.

Reduktion des blauen Nitrosits mittels Natrium und Alkohol.

8 g des nach der Deußenschen Vorschrift erhaltenen blauen Nitrosits wurden in 100 g Alkohol gelöst und die warme Lösung auf 12 g Natrium fließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Schwefelsäure gewaschen und abgedampft. Das saure Waschwasser wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und destilliert.

$\text{Sdp}_{13} = 148-150^\circ$; $d_{20} = 0.9297$; $n_D^{20} = +13^\circ$; $n_D^{20} = 1.5030$; Ausbeute 3.6 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$. Ber. Mol.-Ref. 70.05. Gef. 70.23.

0.1260 g Sbst.: 0.3760 g CO_2 , 0.1889 g H_2O . — 0.2529 g Sbst.: 14.20 ccm N (18°, 750 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$. Ber. C 81.45, H 12.21, N 6.33.

Gef. » 81.39, » 12.34, » 6.36.

Dieser Körper entspricht also der Formel nach einem Amin. Er riecht stark ammoniakalisch und ist in Säuren löslich.

Zusammenfassung der Resultate.

I. Das Rohcaryophyllen, wie es in der Natur vorkommt, besteht hauptsächlich aus drei Caryophyllenen:

1. aus dem inaktiven α -Caryophyllen Deußens, das identisch zu sein scheint mit dem »Humulen«²⁾,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Versuche, das aus Hopfenöl gewonnene Humulen in gleicher Weise wie das Caryophyllen zu ozonisieren, lieferten Spaltungsprodukte, welche sowohl qualitativ als auch quantitativ von denen des Caryophyllens vollkommen verschieden waren. Es sei nur kurz bemerkt, daß aus 40 g Humulen 8 g indifferente und 5 g saure Produkte erhalten wurden, von denen wir keines mit den aus Caryophyllen erhaltenen zu identifizieren vermochten.

2. aus den beiden Hauptbestandteilen: dem Lim.-Caryophyllen und
3. dem Terp.-Caryophyllen.

II. Diese aktiven Caryophyllene lassen sich leicht in einander überführen, wie es scheint, über die Nitrosite, Nitrosochloride usw.; sie liefern ferner ein und dasselbe Hydrochlorid vom Schmp. 69°, das seinerseits in ein α -Caryophyllen überführbar ist.

III. Die Ozonid-Spaltungsprodukte lassen sich in indifferente und saure Produkte trennen. Alle diese Spaltungsprodukte lassen sich überführen in Endprodukte, denen wahrscheinlich ein und derselbe trimethylierte Tetramethylen-Ring zugrunde liegt. Einige dieser Endprodukte lassen sich zu Dimethyl-bernsteinsäure oxydieren.

IV. Es unterliegt für uns keinem Zweifel, daß sich auch unter den Terpenen Individuen finden, die einen derartig konstituierten Trimethyl-tetramethylen-Ring aufweisen: Untersuchungen nach dieser Richtung hin sind im Gange.

V. Aus obigen ausführlichen experimentellen Untersuchungen geht hervor, daß die aktiven Caryophyllene keine Derivate des Naphthalins sind, so daß die von einem von uns ausgesprochene Ansicht, daß die meisten Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole Derivate der Terpene resp. verwandter Ringsysteme sind, eine neue Bestätigung findet.

Breslau, Technische Hochschule, den 4. Dezember 1911.

489. K. Auwers:

Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

In seiner soeben¹⁾ erschienenen Abhandlung: »Über die Spektrochemie von Nebervalenzen« hat mein Kollege und Mitarbeiter F. Eisenlohr neben interessanten und zutreffenden Darlegungen Ansichten geäußert, denen ich, wie Hrn. Eisenlohr bereits aus unseren gelegentlichen Unterhaltungen bekannt war, nicht zuzustimmen vermag, da sie m. E. experimentell nicht genügend begründet und mit anerkannten spektrochemischen Grundsätzen schwer vereinbar sind. Im Interesse der Sache, die wir beide in gemeinsamen wie in getrennten Arbeiten nach besten Kräften zu fördern bestrebt sind, kann ich es trotz naheliegender Bedenken nicht vermeiden, meine abweichenden Anschauungen, soweit sie Wesentliches betreffen, auch öffentlich kurz darzulegen und zu vertreten. Auch ist in dem Eisenloherschen Aufsatz — zweifellos ohne und wider Absicht des Verfassers —

¹⁾ B. 44, 3188 [1911].

die Vorarbeit, die Brühl auf dem dort behandelten Gebiete geleistet hat, nach meinem Dafürhalten nicht in ihrem vollen Werte gewürdigt worden; auch in dieser Beziehung möchte ich mir daher ein berichtigendes Wort gestatten.

1. Ich nehme den zweiten Punkt vorweg.

»In der Einleitung der Eisenlohrschen Arbeit (S. 3189) heißt es: »Auf die Tatsache, daß dem Chlor in den Säurechloriden ein etwas erhöhter Wert gegenüber dem Chlor in anderen Chloriden zukommt, hatte übrigens schon Brühl aufmerksam gemacht, ebenso wie ihm in der Gruppe von stickstoffhaltigen Körpern eine ganze Reihe von derartigen Erscheinungen aufgefallen war, ohne daß er jedoch diese hervorstechende Eigenschaft weiter verfolgt oder im Zusammenhang aufzuklären versucht hätte¹⁾«.

Nach einigen Sätzen heißt es dann (S. 3190) weiter:

»Folgende Tatsachen haben sich im Laufe dieser (des Verfassers) Untersuchung¹⁾ herausgestellt:

I. Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verbindung treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor. Als Träger dieser Eigenschaften sind offenbar die »Nebenvalenzen« der nicht völlig abgesättigten Elemente anzusehen.«

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, daß ein Leser, der mit der Entwicklung der Spektrochemie nicht genauer vertraut ist, aus diesen Sätzen den Eindruck erhalten wird, Brühl habe zwar jene Anomalien zuerst beobachtet, vielleicht auch in dem einen oder anderen Fall an den Einfluß der Konjugation gedacht²⁾, der allgemeine Grund dieser Erscheinungen sei ihm aber nicht klar geworden, sondern erst von Eisenlohr in der Wirkung konjugierter Nebenvalenzen erkannt worden.

Das Gegenteil geht jedoch aus den Brühlschen Abhandlungen mit voller Deutlichkeit hervor. Brühl, der bekanntlich als einer der ersten für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs eintrat — vergl. seine Arbeiten über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds und die Natur des Wassers — hat schon vor 20 Jahren das Hydroxyl und nicht viel später stickstoffhaltige Reste, wie die Aminogruppe, als ungesättigte Radikale aufgefaßt. Diese Anschauung kehrt in seinen Arbeiten immer wieder, und zwar nicht nur in den spektrochemischen. Ein Beispiel genüge! In einer Abhandlung über die Rolle der Medien im Lösungsvorgange schreibt er³⁾: »Als den Sitz der ionisierenden und tautomerisierenden Kraft der Medien betrachte ich die supplementären oder residualen Affinitäten gewisser Atome, also insbesondere der Sauer-

¹⁾ Im Original sind diese Worte nicht gesperrt.

²⁾ Vergl. das auf S. 3194 über den Aminocrotonsäureester Gesagte.

³⁾ Ph. Ch. 30, 41 [1899].

stoffatome, namentlich in der Hydroxylgruppe, ferner der dreiwertigen Stickstoffatome usw.«

Ebenso früh hat aber Brühl auch erkannt, daß die Nachbarschaft — der Ausdruck »Konjugation« war damals noch nicht eingeführt — derartiger Gruppen mit einem Phenyl oder einem anderen ungesättigten Radikal in der Regel optische Exaltationen bewirke¹⁾. Und ganz allgemein führte er schon damals die Mannigfaltigkeit der spektrochemischen Erscheinungen in letzter Linie darauf zurück, daß bei der Bindung der Elemente, namentlich der mehrwertigen, unter einander der Verbrauch an Valenz je nach den Umständen verschieden sei²⁾.

Diese älteren Arbeiten sind naturgemäß nicht allgemein bekannt. Aber auch in seiner zusammenfassenden und abschließenden Arbeit: »Die optischen Wirkungen aneinander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen«³⁾ hat Brühl in nicht mißzuverstehender Weise dargelegt, daß die Konjugation einer Doppelbindung mit einem Hydroxyl oder einer Aminogruppe ebenso gut die allgemeine Ursache optischer Exaltationen sein kann, wie die Konjugation von Doppelbindungen unter einander. »Als ungesättigt verhalten sich bemerkenswerter Weise auch Atomgruppen, in welchen keine sogenannten mehrfachen Bindungen vorkommen, nämlich Komplexe mit Residualaffinität, wie die Amino- und Hydroxylgruppe in den Aminen, Phenolen etc.«, schreibt Brühl und stellt diese Radikale in ihrer Wirkung neben Atomgruppen wie C:C, C:O, C:N, NO, NO₂ usw.⁴⁾.

Es unterliegt daher m. E. keinem Zweifel, daß die von Hrn. Eisenlohr in dem oben angeführten Satz I zusammengefaßte Regel Brühl nicht nur bekannt war, sondern auch bereits von ihm ausgesprochen worden ist, wenn auch Hrn. Eisenlohr das Verdienst bleibt, ihr eine knappere und daher eindringlichere Fassung gegeben zu haben. Wenn Hr. Eisenlohr auf dieser Grundlage weiterbaut und unter Benutzung der von uns gefundenen Regeln die Spektrochemie des Stickstoffs zu vereinfachen sucht, so ist dies ein dankenswertes Unternehmen, das wertvolle Ergebnisse verspricht, falls es mit der nötigen Vorsicht durchgeführt wird.

2. Was meine sachlichen Einwände gegen die Eisenlohorsche Arbeit betrifft, so will ich hier nicht auf Einzelheiten eingehen, sondern nur den wichtigsten Punkt besprechen, in dem ich grundsätzlichen Widerspruch erheben muß.

¹⁾ Vergl. z. B. J. pr. [2] 50, 176 [1894]; Ph. Ch. 16, 237, 506 f. [1895].

²⁾ Ph. Ch. 7, 30 f. [1891].

³⁾ B. 40, 878, 1153 [1907].

⁴⁾ Vergl. besonders S. 889, 890, 891, 895, 896, 898, 1161.

Hr. Eisenlohr bemüht sich nachzuweisen, daß eine Konjugation von Doppelbindungen mit Nebenvalenzen in optischer Beziehung nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ etwas anderes sei wie ein konjugiertes System von Doppelbindungen allein. Namentlich soll dies bei gekreuzten Systemen der Fall sein, denn in diesen sollen Nebenvalenzen in direktem Gegensatz zur gewöhnlichen Wirkung ungesättigter Affinitäten jeglicher Art nicht erhöhend, sondern erniedrigend auf die optischen Konstanten einwirken.

Diese überraschende Ansicht ist m. E. geeignet, auf dem schon an sich nicht ganz leicht zu übersehenden Gebiet der Spektrochemie Verwirrung hervorzurufen, zumal sie zu sehr bedenklichen Schlußfolgerungen verwertet wird. Es ist daher erforderlich, ihre experimentelle Grundlage näher zu prüfen.

a) Eine »Sondererscheinung« soll es sein, daß »mehrfache Störung eine Konjugation aus Doppelbindungen und Nebenvalenzen bis zur absoluten Depression beeinflussen kann.« Als Beispiele werden die optischen Konstanten einer größeren Zahl stickstoffhaltiger Verbindungen entsprechender Konstitution angeführt, deren Vergleich ergibt, daß die geringen Exaltationen der Stammkörper durch Anhäufung von Substituenten in Depressionen von etwa gleichem Betrage verwandelt werden, oder daß bei optisch-normalen Stammsubstanzen durch dieselben Faktoren geringe Depressionen hervorgerufen werden.

Nun haben Eisenlohr und ich in unseren gemeinsamen Arbeiten eine ganze Reihe von Beispielen dafür erbracht, daß Verbindungen mit einfach oder mehrfach konjugierten Doppelbindungen statt der zu erwartenden hohen optischen Exaltationen vermutlich deswegen verhältnismäßig niedrige aufweisen, weil in ihren Molekülen eine *gem.*-Dialkylgruppe vorkommt. Es erscheint daher nicht wunderbar, daß in Fällen, wo schon die Exaltationen der Stammsubstanzen recht niedrig sind oder überhaupt fehlen, der gleiche Einfluß zur absoluten Depression führt.

Überdies ist die optische Depression keineswegs auf die von Eisenlohr besprochenen Körper und die von ihm damit in Zusammenhang gebrachten heterocyclischen Systeme beschränkt, sondern sie kommt bei Körpern verschiedenster Art vor. Gerade in jüngster Zeit habe ich gemeinsam mit Hrn. E. Lange bei einer noch nicht abgeschlossenen Arbeit bereits 10—12 cyclische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone gesättigter und ungesättigter Natur erhalten, die optische Depressionen von der gleichen Größenordnung wie jene stickstoffhaltigen Körper aufweisen. Schon früher ist von anderen Forschern die gleiche Erscheinung u. a. beim Tetrahydro-benzol und beim Diäthyl-acetessigester festgestellt worden. Was die

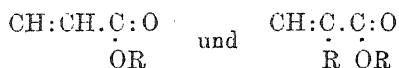
Ursache dieser bei so verschiedenartigen Substanzen auftretenden Anomalie ist, läßt sich zurzeit noch nicht sicher erkennen. Auf jeden Fall ist aber die optische Depression nichts, was als spezifisch für Konjugationen von Doppelbindungen und Nebenvalenzen bezeichnet werden könnte.

b) Seine Ansicht, daß Nebenvalenzen als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation optisch deprimierend wirken, stützt Hr. Eisenlohr hauptsächlich auf das Verhalten der α -Chlor-crotonsäureester. Er findet bei zwei Vertretern dieser Körpergruppe, daß durch den Zutritt der Nebenvalenzen des Chlors zu dem einfach konjugierten System $\text{CH}:\text{CH}:\text{C}:\text{O}$ der Refraktionsüberschuß um 75 %

OR

und der Dispersionsüberschuß um etwa 50 % herabgedrückt werde.

Hier ist zunächst die angestellte Berechnung nicht einwandfrei. Es scheinen ihr nämlich die in der Tabelle IV der Eisenloherschen Arbeit zusammengestellten Zahlen zugrunde gelegt zu sein; die dort für die Systeme



angeführten, von Eisenlohr und mir¹⁾ stammenden Werte sind aber von uns ausdrücklich als »noch sehr unsicher« bezeichnet worden. Vergleicht man die spektrochemischen Konstanten der α -Chlor-crotonsäureester direkt mit denen der Stammsubstanzen, der Crotonsäureester, so findet man nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen, daß der Eintritt von Chlor nur die Exaltation des Brechungsvermögens schwächt, die des Zerstreuungsvermögens aber unverändert läßt. Auch dieser Vergleich ist jedoch unsicher, da das optische Verhalten der Crotonsäureester gleichfalls der Nachprüfung bedarf. Jedenfalls genügt das experimentelle Material weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht, um den weitgehenden Schluß allgemeiner Natur zu rechtfertigen, der daraus gezogen wird.

Abgesehen davon erscheint mir aber Hrn. Eisenlohers ganze Betrachtungsweise irrtümlich. Die Möglichkeit, daß in jenen Substanzen das Chloratom an sich die Rolle eines störenden Substituenten spielen könne, wird von ihm ausdrücklich in Abrede gestellt; vielmehr sollen nach ihm nur die Nebenvalenzen als Bestandteil einer gekreuzten Konjugation die Depressionen hervorrufen. Nun ist aber aus chemischen, und namentlich stereochemischen Untersuchungen zur Genüge bekannt, daß Halogenatome eine ähnliche Wir-

¹⁾ J. pr. [2] 84, 29 [1911].

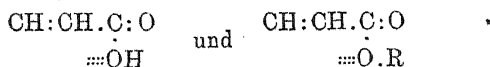
kung ausüben können wie etwa Alkyle. Man denke z. B. nur an das Estergesetz von V. Meyer, an die Oxim-Bildung substituierter Chinone usw. Es ist daher zum mindesten nicht ausgeschlossen, nach meiner Meinung sogar wahrscheinlich, daß sich Halogenatome auch in spektrochemischer Beziehung nicht indifferent, sondern ähnlich wie andere Substituenten verhalten werden.

Wie weit dies zutrifft, bleibt noch zu ermitteln. Im vorliegenden Falle läßt sich nichts Bestimmtes sagen, da die Ester der Angelica- und Tiglinsäure, die nach der eben dargelegten Ansicht passende Vergleichssubstanzen für die α -Chlor-crotonsäureester wären, optisch noch nicht bearbeitet worden sind. Dagegen habe ich schon vor längerer Zeit gemeinsam mit Hrn. W. Murawski¹⁾ das α -Chlorstyrol untersucht und gefunden, daß es in seinem spektrochemischen Verhalten einem α -Alkylstyrol sehr ähnelt.

	$E\mathcal{E}_\alpha$	$E\mathcal{S}_D$	$E\mathcal{S}_\gamma - \mathcal{E}_\alpha$
β -Alkyl styrole . . .	+ 1.10	+ 1.15	+ 45 % ²⁾
α -Alkyl-styrole . . .	+ 0.65	+ 0.70	+ 30 » ²⁾
α -Chlor-styrol . . .	+ 0.53	+ 0.58	+ 35 » ²⁾

Hier wirkt also das Chlor als störender Substituent ebenso wie irgend ein Alkyl; von einem besonderen deprimierenden Einfluß, der durch die Nebenvalenzen des Chlors hervorgerufen würde, ist nichts zu merken.

c) Schließlich führt Hr. Eisenlohr auch das optische Verhalten von Säuren und Estern zugunsten seiner Theorie an: »In jeder konjugierten Säure und in deren Ester liegt ebenfalls ein derartig gekreuzt konjugiertes System in der Carboxyl- bzw. Alkoxy-Gruppe



vor. Darauf ist es auch zurückzuführen, wenn in den genannten früheren spektrochemischen Arbeiten (von E. und mir) diese beiden Gruppen als besonders stark störende Substituenten hervorgehoben wurden.«

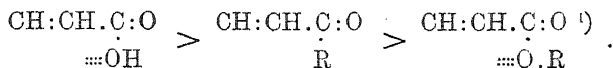
Diese Sätze sind nicht ganz klar, denn Eisenlohr und ich⁴⁾ haben seinerzeit darauf hingewiesen, daß eine Alkoxy-Gruppe die exaltierende Wirkung einer Konjugation kräftiger herabsetze als ein Hydroxyl oder Alkyl. In Wirklichkeit spricht m. E. gerade die Gegenüberstellung von Säuren und Estern nicht für, sondern gegen die Eisenlohorsche Ansicht von der deprimierenden Wirkung konju-

¹⁾ Vergl. Inaug.-Diss., Greifswald 1911. ²⁾ Normalwerte.

³⁾ Mittelwerte aus den gut übereinstimmenden Beobachtungen aus zwei verschiedenen Präparaten.

⁴⁾ B. 43, 814 ff. [1910].

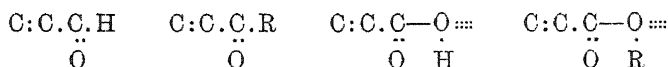
gierter Nebenvalenzen, denn nur die Ester haben geringere, die freien Säuren aber stärkere optische Exaltationen als die Ketone, mit denen man sie vergleichen muß:



Im Gegensatz zu Hrn. Eisenlohr bin ich der Ansicht, daß alle von ihm besprochenen Erscheinungen, soweit sie überhaupt bereits experimentell begründet sind, völlig verständlich sind, ohne daß man den Nebenvalenzen eine spektrochemische Wirksamkeit zuschreiben müßte, die dem Wesen nach verschieden wäre von der Wirkung gewöhnlicher Doppelbindungen. Wie in früheren Arbeiten auseinandergesetzt wurde, hängt der optische Effekt, der mit der Umwandlung einer einfachen Konjugation in eine gekreuzte verbunden ist, von zwei Faktoren ab: von der Depression, die der neue Substituent durch die Störung der Konjugation bewirkt, und von der Exaltation, die die neue Doppelbindung hervorruft. Je nach dem Stärkeverhältnis der beiden Faktoren wird eine Verminderung oder eine Erhöhung der ursprünglichen Exaltation oder keins von beiden eintreten. Was im einzelnen der Fall sein wird, läßt sich schon jetzt mitunter aus dem Bau des Moleküls voraussagen, doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden.

Genau das Gleiche gilt nun für eine gekreuzte Konjugation mit Nebenvalenzen. Tritt in ein konjugiertes System ein Chloratom oder ein Hydroxyl oder ein Alkoxyl, so wirkt es in erster Linie als störender Substituent, doch kann dieser Einfluß mehr oder weniger durch die entgegengesetzte Wirkung der hinzugekommenen Nebenvalenzen kompensiert werden. Da jedoch im allgemeinen Nebenvalenzen die spektrochemischen Konstanten weniger erhöhen als Doppelbindungen, so wird die Bildung einer gekreuzten Konjugation, die durch Zutritt eines Elementes oder Radikals mit Nebenvalenzen zustande kommt, eher mit einer Schwächung des Brechungs- oder Zerstreungsvermögens verbunden sein, als dies bei einem gewöhnlichen gekreuzten System der Fall ist. So erklären sich z. B. die geringeren optischen Anomalien bei den α -Chlor-crotonsäureestern.

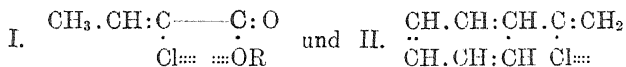
Ebenso versteht man auf Grund dieser Betrachtungen, daß die Säuren stärker, ihre Ester aber schwächer exaltiert sind als analog gebaute Ketone:



¹⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 177 [1910]; 84, 29 [1911].

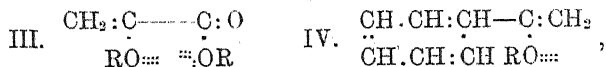
Alle drei Körpergruppen haben geringere Exaltationen als die Aldehyde, deren Konjugation ungestört ist. Das Radikal R der Ketone ruft eine gewisse Erniedrigung hervor; das Hydroxyl eine geringere, da die kompensierende Wirkung der Nebenvalenzen ungestört zur Geltung kommt. Bei den Estern schiebt sich dagegen zwischen die Nebenvalenzen und die ursprüngliche Konjugation noch ein weiterer störender Substituent ein; dadurch wird die Kompensation geschwächt, und die Exaltationen sinken unter die der Ketone.

Etwas verwickelter werden die Verhältnisse dadurch, daß unter Umständen tatsächlich durch Anhäufung freier Valenzen oder Doppelbindungen die optischen Exaltationen nicht gesteigert, sondern ganz oder annähernd aufgehoben werden können, indem das zustande kommt, was von Brühl als ein »neutral konjugiertes« System bezeichnet worden ist. Der Typus derartiger Verbindungen sind bekanntlich die Benzol-Derivate. Überträgt man diese Anschauung auf das Gebiet der Substanzen mit Nebenvalenzen, so könnte man vielleicht das spektrochemische Verhalten beispielsweise der α -Chlorcrotonsäureester auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen. Ein Vergleich der beiden Formeln



zeigt, daß in den Molekülen der ersten Art eine gewisse Absättigung der Nebenvalenzen unter sich möglich ist, im α -Chlorstyrol dagegen nicht. Dies könnte verständlich machen, warum im ersten Fall das Chloratom möglicherweise stärker optisch deprimierend wirkt als im zweiten.

Ganz ähnliche Unterschiede finden sich bei den Verbindungen vom Typus III und IV:



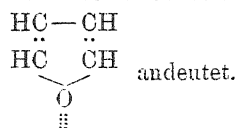
denn die Substanzen vom Schema III sind optisch fast normal, während die α -Alkoxystyrole in ihrem spektrochemischen Verhalten ungefähr den α -Alkylstyrolen gleichen¹⁾.

Ob und wie weit derartige Betrachtungen, die zur Erklärung der Erscheinungen vorläufig keineswegs nötig sind, den Tatsachen entsprechen, wird sich erst beurteilen lassen, wenn ein erheblich größeres Zahlenmaterial vorliegt. Hier sollte nur gezeigt werden, daß jedenfalls auch in dieser Hinsicht kein wesentlicher Unterschied in der spektrochemischen Wirkung von Doppelbindungen und von Neben-

¹⁾ Auwers, B. 44, 3516 ff. [1911].

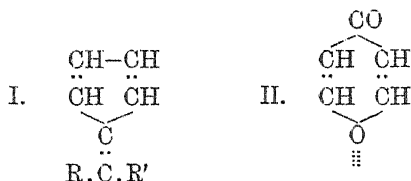
valenzen gemacht zu werden braucht. Bemerkte sei übrigens, daß bereits Brühl¹⁾ gelegentlich den Gedanken geäußert hat, es könne ein teilweiser Ausgleich der supplementären Affinitäten von Sauerstoffatomen stattfinden, der an die neutrale Konjugation der Äthenoid-Bindungen innerhalb des Benzolringes erinnere.

3. Ganz besonders bedenklich erscheint mir die Nutzenanwendung, die Hr. Eisenlohr von seiner Theorie der spektrochemischen Wirkung von Nebenvalenzen — allerdings nur vermutungsweise — zur Erklärung der optischen Depression gewisser heterocyclischer Verbindungen macht. Unter Bezugnahme auf das Beispiel der α -Chlor-crotonsäureester nimmt er nämlich an, daß die optische Depression des Furans, Thiophens und Pyrrols hervorgerufen werde durch das gekreuzte System der beiden Doppelbindungen und der Nebenvalenzen des fremden Atoms, wie es z. B. die Formel



Dieser Vergleich ist meines Erachtens schon aus formalen Gründen unzutreffend. In den bisher betrachteten Beispielen befinden sich die Nebenvalenzen an einem Element oder Radikal, das als störender Substituent — Cl, OH, OR — in eine Konjugation eingetreten ist, und der optische Effekt läßt sich, wie gezeigt, als die Resultante von Störung und exaltierender Wirkung deuten. Im Falle des Furans usw. fehlt dagegen ein störender Substituent; hier müßten also die hinzugetretenen Nebenvalenzen für sich allein die normalerweise zu erwartende Exaltation in ihr Gegenteil verkehren.

Wäre diese Auffassung richtig, so würden sich hier allerdings die Nebenvalenzen in ihrer optischen Wirkung grundverschieden von den gewöhnlichen Doppelbindungen²⁾ verhalten, da z. B. die ähnlich gebauten Fulvene (I) sehr kräftige Exaltationen besitzen²⁾. Dann



müßten aber auch andere cyclische Verbindungen mit der gleichen Atomgruppierung die Erscheinung der optischen Depression zeigen,

¹⁾ B. 40, 897 [1907].

²⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 53 [1911].

beispielsweise das Pyron (II). Nun berechnen sich aber aus den Brühlischen¹⁾ Messungen an diesem Körper folgende Werte:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_4O''O\overline{2}$	23.63	23.81	0.56	0.89
Gef.	24.47	24.69	0.75	1.20
EM	+ 0.84	+ 0.88	+ 0.19	+ 0.31
EΣ	+ 0.87	+ 0.92	+ 34%	+ 35%

Das Pyron weist also optische Exaltationen auf, und zwar ungefähr in der Höhe, wie sie Ketone, die man vom spektrochemischen Standpunkte aus etwa mit ihm vergleichen könnte, besitzen²⁾. Der von Eisenlohr vermutete Einfluß der Nebenvalenzen des Ringsauerstoffs besteht also in Wirklichkeit nicht.

Gegen den Eisenlohrschen Erklärungsversuch sprechen auch rein chemische Gründe. Wären in den Molekülen jener heterocyclischen Verbindungen wirklich freie Valenzen oder Nebenvalenzen vorhanden, wie sie in den Eisenlohrschen Formeln angedeutet sind, so wäre zu erwarten, daß sie sich auch chemisch betätigen. Dies ist bekanntlich nicht der Fall, und gerade dieser Umstand hat seinerzeit u. a. auch zur Aufstellung von Formeln mit zentrischen Valenzen für diese Körper geführt. Es sollte dadurch zum Ausdruck gebracht werden, daß diese Substanzen aromatischen Charakter besitzen, d. h. daß sie durch eine besondere Art der Bindungsverhältnisse den Benzol-Derivaten nahe stehen.

Diese oder ähnliche Vorstellungen erklären nach meinem Dafürhalten auch das spektrochemische Verhalten dieser Körper am besten, soweit in diesen Dingen eine »Erklärung« zurzeit überhaupt möglich ist. In den Benzol-Derivaten bringen es bekanntlich die ihnen eigentümlichen Symmetrieverhältnisse mit sich, daß sich die konjugierten Doppelbindungen in ihrer optischen Wirkung — und nicht nur in dieser — »neutralisieren«. Daher treffen die Regeln, die aus den Beobachtungen an acyclischen und hydroaromatischen Verbindungen abgeleitet worden sind, auf jene Substanzen nicht in vollem Umfange zu. Furan, Thiophen, Pyrrol und ihre Derivate stehen den Körpern der Benzol-Reihe zwar nahe, weisen aber daneben auch charakteristische Unterschiede auf. Auch sie stellen Gebilde dar, in denen irgendeine Art Neutralisation der Doppelbindungen und supplementären oder Nebenvalenzen herrscht, aber der Grad dieser Neutralisation ist ein anderer wie in den Benzol-Derivaten, und dementsprechend besitzen sie ihren

¹⁾ B. 24, 2450 [1891].

²⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J: pr. [2] 84, 74, 75 [1911].

eigenen spektrochemischen Charakter, den man mit Analogien, die man von Körpern der Fettreihe herholt, nicht erklären kann. Die »Depressionen« jener heterocyclischen Verbindungen haben nur darin ihren Grund, daß man ihren Doppelbindungen und den an der Ringbildung betätigten fremden Elementen die gleichen Atomrefractionen beilegt wie in aliphatischen Substanzen, d. h. dem eigentümlichen »aromatischen« Charakter dieser Verbindungen nicht Rechnung trägt.

In diesem Zusammenhang erscheint auch die von Eisenlohr als merkwürdig hervorgehobene Tatsache, daß störende Substituenten die Depression beispielsweise der Furan-Derivate vermindern, verständlich, ohne daß man mit ihm »ganz besondere Beziehungen zwischen den Äthylen-Bindungen und Nebenvalenzen« anzunehmen brauchte. Jedes eintretende Methyl oder Oxymethyl, um bei den von Eisenlohr gewählten Beispielen zu bleiben, stört das in der Stammsubstanz herrschende Gleichgewicht mehr oder minder, und infolgedessen wird ein Teil der zuvor »neutralisierten« Affinität zu optischer Betätigung frei, d. h. die refraktometrischen Konstanten werden verhältnismäßig steigen.

Besonders deutlich wird dies, wenn man solche Verbindungen betrachtet, in denen das Gleichgewicht des heterocyclischen Systems durch einen wirksameren Substituenten stärker gestört ist, z. B. die Brenzschleimsäure und ihre Ester. Diese Säure steht bekanntlich ihrer chemischen Natur nach den ungesättigten aliphatischen Säuren näher als etwa der Benzoesäure. Dem entspricht auch das spektrochemische Verhalten ihrer Ester, das von Gennari¹⁾ genauer untersucht worden ist.

Aus den Beobachtungen dieses Forschers ergeben sich nämlich für die spezifischen Exaltationen jener Ester Werte, die für die Refraktion mit den von Eisenlohr und mir²⁾ am β, δ -Dimethyl-sorbinsäure-äthylester gefundenen vortrefflich übereinstimmen; nur die Dispersionswerte zeigen, wie dies oft auch bei Angehörigen ein und derselben Körpergruppe vorkommt, größere Abweichungen. Jene Substanz bildet insofern ein Vergleichsobjekt, weil sie, wie die Brenzschleimsäureester, in ihrem Molekül eine zweifach zentral und einmal seitlich gestörte gehäufte Konjugation enthält:



Es mag genügen, zum Beweise des Gesagten hier die Konstanten des Brenzschleimsäure-methylesters, die zur Kontrolle nochmals be-

¹⁾ G. 24, I, 253 [1894].

²⁾ J. pr. [2] 84, 93 [1911].

stimmt wurden, mit denen der aliphatischen Substanz zusammenzustellen.

	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma\beta} - \Sigma\alpha$	$E_{\Sigma\gamma} - \Sigma\alpha$
μ, δ -Dimethyl-sorbinsäure- äthylester	+ 0.58	+ 0.62	+ 29 %	+ 34 %
Brenzschleimsäure- methylester	{ 1 ¹⁾ + 0.50	+ 0.54	+ 44 %	+ 49 %
	{ II ²⁾ + 0.61	+ 0.66	+ 42 %	+ 46 %

Da Hr. Eisenlohr mit der optischen Untersuchung von Benzol-Derivaten beschäftigt ist, will ich vorläufig nicht weiter auf die Spektrochemie der verschiedenen Arten aromatischer Substanzen eingehen und möchte nur zum Schluß noch mit einem Wort die soeben erschienenen Mitteilungen von Willstätter und Waser³⁾ über das Cyclo-octatetraen berühren.

Die Beobachtungen dieser Forscher sind nicht nur strukturotheoretisch, sondern auch spektrochemisch von höchstem Interesse, denn wenn die in Aussicht gestellte und hoffentlich in nicht zu langer Zeit erfolgende Nachprüfung bestätigt, daß der reine und unpolymersierte Kohlenwasserstoff

$$\begin{array}{c} \text{CH:CH.CH:CH} \\ \text{CH:CH.CH:CH} \end{array}$$

optisch-normal ist, so würde

damit ein sehr bemerkenswerter neuer Typus der »neutralen Konjugation« festgestellt sein. Denn die Neutralisation würde sich in diesem Falle, im Gegensatz zu den Benzol-Derivaten, nur auf das optische, nicht auf das chemische Verhalten beziehen. Die Schwierigkeit, die darin liegt, daß nach Willstätters Darlegungen derselbe optische Effekt in dem einen Falle durch zentrische Valenzen, im anderen durch die ringförmige Anordnung abwechselnder einfacher und doppelter Bindungen bewirkt werden würde, soll einstweilen nicht näher erörtert werden. Von praktischer Bedeutung ist, daß die Eigenschaften jenes interessanten Kohlenwasserstoffs, auch auf andere Beobachtungen an cyclischen Verbindungen neues Licht zu werfen versprechen.

¹⁾ Berechnet aus Gennaris Beobachtungen.

²⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. A. Boennecke an einem frisch dargestellten Präparat.


Sdp. = 168°. — $d_4^{20.8} = 1.1682$. — $n_a = 1.47998$, $n_D = 1.48468$, $n_\beta = 1.49683$, $n_\gamma = 1.50771$ bei 20.8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_6O''O'_2$	29.87	30.07	0.74	1.03
Gef.	30.64	30.90	0.91	1.50
EM	+ 0.77	+ 0.83	+ 0.27	+ 0.47

³⁾ B. 44, 3423 [1911].

Eisenlohr und ich haben wiederholt darauf hingewiesen, daß mehrfach ungesättigte Körper mit ringförmigem Molekül, z. B. Eucarvon und Tropoliden, auffallend niedrige spektrochemische Konstanten besitzen. Ein weiteres Beispiel ist das kürzlich von Rupe und Kerkovius¹⁾ beschriebene Tetramethyl-cyclo-heptatrien, dem sich jetzt das Cyclo-octatrien von Willstätter und Waser anreihet. Es hat sich uns schon früher mitunter der Gedanke aufgedrängt, daß allgemein eine Anhäufung konjugierter Doppelbindungen in einem Ringe, auch wenn es sich nicht um »aromatisches« Verbindungen handelt, spektrochemisch nicht die gleiche starke Wirkung hervorruft, wie in rein aliphatischen oder gemischten Verbindungen, doch äußerten wir dies nicht, weil teils die Beschaffenheit der untersuchten Substanzen zweifelhaft erschien, teils andere Möglichkeiten der Erklärung vorlagen. Auch jetzt besteht das Bedenken weiter, daß in dem einen oder anderen Falle auffallend niedrige spektrochemische Konstanten nur deshalb beobachtet wurden, weil die betreffenden Präparate bereits partiell polymerisiert oder oxydiert waren, wie es beispielsweise bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Cyclopentadien in monomerem Zustande zu untersuchen. Da sich jedoch die Beobachtungen über unerwartet niedriges Brechungs- und Zerstreuungsvermögen cyclischer Polyene mehren, während bei anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Anwendung der nötigen Vorsichtsmaßregeln trotz gleicher technischer Schwierigkeiten Exaltationen von der üblichen Höhe festgestellt werden konnten, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß tatsächlich konjugierte Doppelbindungen in einem Ringe, auch wenn sie nicht so symmetrisch verteilt sind wie im Benzol und dem Cyclo-octotetraen, infolge partieller Kompensation nicht oder nicht immer ihre volle spektrochemische Wirkung entfalten. Ob dies etwa auch auf acyclische Substanzen bei besonderer Gestaltung ihrer Kette zutreffen kann, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

Ein derartiger Ausgleich eines Teils der freien Affinität findet dagegen nach den bisherigen Beobachtungen nicht, oder jedenfalls nicht in gleichem Maße statt, sobald nicht sämtliche Doppelbindungen im Ringe liegen, sondern eine von ihnen sich konjugiert in exocyclischer oder semicyclischer Lage befindet. Gute Beispiele hierfür sind einerseits die Styrole, anderseits die Fulvene und Semibenzol-Derivate, namentlich das kürzlich dargestellte

1.1-Dimethyl-4-methen-cyclohexadien-2.5²⁾, :CH₂, das sehr hohe optische Exaltationen besitzt.

¹⁾ B. 44, 2702 [1911]. ²⁾ Auwers und Müller, B. 44, 1595 [1911].

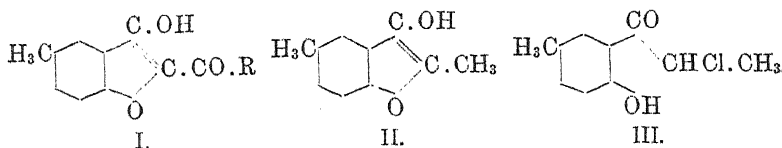
Darüber, daß das eingehende Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften ungesättigter Verbindungen aller Art eine Weiterentwicklung unserer struktur- und valenz-theoretischen Anschauungen verspricht, besteht wohl keine Meinungsverschiedenheit. Leider wird diese Aufgabe durch die Schwierigkeit der Darstellung geeigneter Körper in genügend reinem Zustand sehr erschwert. Es ist daher mit Freude zu begrüßen, daß in den letzten Jahren häufiger als früher kostbare Präparate von ihren Entdeckern oder Bearbeitern nicht nur chemisch, sondern auch optisch genauer untersucht worden sind, und ich möchte die Hoffnung aussprechen, daß dies immer mehr zur Regel werden wird. Denn nur auf dem Boden genügend zahlreicher und sorgfältiger Versuche ist eine gedeihliche Entwicklung der Spektrochemie möglich, deren Ergebnisse auch der allgemeinen Chemie zugute kommen werden.

Greifswald, Chemisches Institut.

490. K. Auwers: Über eine einfache Bildungsweise von Oxy-hydrindonen.

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Bei der weiteren Untersuchung der vor einiger Zeit¹⁾ beschriebenen 1-Acyl-Derivate des 4-Methyl-2-oxy-cumarons (I) erwies es sich



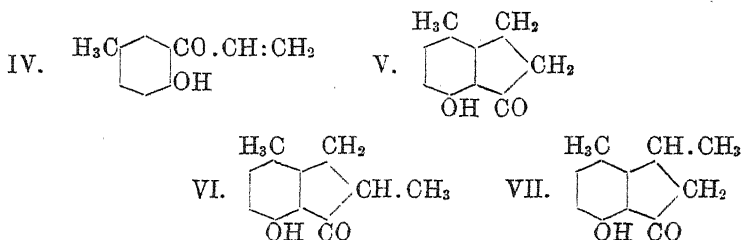
als notwendig, 1-Alkyl-Derivate von 2-Oxy-cumaronen, beispielsweise die Verbindung II, herzustellen. Diese Substanz läßt sich ohne Schwierigkeit gewinnen, wenn man den von K. Müller und mir²⁾ seinerzeit für die Synthese des 4-Methyl-cumaronons-2 (4-Methyl-2-oxy-cumarons) eingeschlagenen Weg benutzt, d. h. in diesem Falle zunächst *p*-Kresol-methyläther mit α -Brom(Chlor)-propionyl-bromid (chlorid) in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert und dann das entstandene Oxyketon III mit Alkali oder Natriumacetat behandelt. Darüber soll in anderem Zusammenhange später berichtet werden.

¹⁾ B. 43, 2192 [1910]. ²⁾ B. 41, 4236 [1908].

Ursprünglich hatte man versucht, das Keton III nach dem von Fries und Finck¹⁾ für die Synthese von *o*- und *p*-Oxy-ketonen angegebenen Verfahren darzustellen, nach dem beispielsweise das niedere Homologe jenes Ketons, das *o*-Chloraceto-*p*-kresol, in vorzüglicher Ausbeute erhalten wird. Man hatte zu diesem Zweck den α -Brom-propionsäurester des *p*-Kresols mit Aluminiumchlorid einige Stunden auf höhere Temperatur erhitzt. Dabei entstand aber nicht das erwartete *o*-Chlor(Brom)-propio-*p*-kresol, sondern ein Körper, der aus diesem durch Abspaltung von Halogenwasserstoff hervorgegangen war.

Natürlich nahm man zunächst an, daß in dieser Substanz, die bei 110—111° schmilzt, bereits das methylierte Oxy-cumaron von der Formel II vorliege, das man erst in einer weiteren Operation aus dem primären Reaktionsprodukt zu erhalten gedacht hatte. Bei dem näheren Studium des Körpers ergab sich jedoch bald, daß diese Ansicht nicht richtig sein konnte.

Auch der Gedanke, die Abspaltung von Halogenwasserstoff könne zu der Verbindung IV geführt haben, mußte ebenso rasch wieder



aufgegeben werden, denn der Körper verhielt sich wie eine gesättigte Substanz und zeigte nichts von der hohen Reaktionsfähigkeit, die nach Kohlers²⁾ interessanten Untersuchungen den einfacheren Vinyl-phenyl-ketonen eigen ist.

So blieb nur die Möglichkeit übrig, daß die Verbindung ein Hydrindon ist, dem die Formel V zukommt. Mit dieser Auffassung stimmen alle Eigenschaften der Substanz überein. Als Keton gibt sie ein Semicarbazon und ein Phenylhydrazon. Diese beiden Derivate sind wie die Stammsubstanz in Alkali löslich, enthalten also ein phenolisches Hydroxyl. Der Stammkörper läßt sich dementsprechend benzoylieren und methylieren. Da ferner dieser Methyläther gleichfalls ein Semicarbazon liefert, also noch ein Keton ist, beruht der saure Charakter und die Methylierbarkeit des ursprünglichen Ketons nicht etwa auf der Fähigkeit, in einer desmo-

¹⁾ B. 41, 4271 [1908].

²⁾ Am. 42, 375 [1909].

tropen Enolform reagieren zu können. Das Gleiche beweist auch die Tatsache, daß sowohl die Stammsubstanz wie ihr Methyläther sich mit Benzaldehyd zu Benzal-Verbindungen kondensieren lassen, von denen die eine in Alkalien löslich, die andere unlöslich ist.

Nach diesen Versuchen enthält die fragliche Verbindung die Gruppen $\text{—CO.CH}_2\text{—}$ und OH; unter Berücksichtigung der Bildungsweise des Körpers ist damit die oben gegebene Formel genügend sicher bewiesen.

Nach dem gleichen Schema lassen sich auch Homologe jenes Hydrindons darstellen. So wurden die beiden isomeren Methyl-Derivate VI und VII aus dem α -Brom-buttersäureester und dem α -Brom-isobuttersäureester des *p*-Kresols gewonnen. Nur die zweite Substanz liefert eine Benzal-Verbindung; auch diese Tatsache steht im Einklang mit den angenommenen Formeln.

Charakteristisch für diese Oxy-hydrindone ist, daß ihre wäßrigen oder alkoholischen Lösungen durch Eisenchlorid tief und rein blau gefärbt werden.

Kohler, Heritage und Burnley¹⁾ haben festgestellt, daß sowohl Vinyl-phenylketon wie β -Chlor-propio-phenon durch Aluminiumchlorid in α -Hydrindon verwandelt werden; die Frage, ob bei dem ersten Prozeß als Zwischenprodukt das β -Chlor-Derivat entsteht, lassen sie offen. Entsprechend ist im vorliegenden Fall anzunehmen, daß aus dem normalen Produkt der Reaktion zunächst das Vinyl-*p*-kresylketon (IV) gebildet wird; dieses geht dann entweder direkt in das Hydrindon über, oder auf dem Umwege über das β -Chlorpropio-*p*-kresol. Eine bestimmte Entscheidung kann auch in diesem Fall nicht getroffen werden; immerhin erscheint die direkte Umlagerung wahrscheinlicher als die andere Reaktionsfolge, bei der Halogenwasserstoff erst abgespalten, dann im umgekehrten Sinne wieder angelagert und dann abermals abgespalten werden müßte.

Bemerkenswert ist, daß nach Versuchen der oben genannten Forscher. (a. a. O.) aus den Chloriden α -ungesättigter Säuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen Hydrindone gebildet werden, während bei der Anwendung auf Phenoläther die Reaktion bei der Bildung der ungesättigten Ketone stehen bleibt. Oxy-hydrindone konnten daher bis jetzt nach der Kohlerschen Methode nicht dargestellt werden.

Die Ausbeuten an Oxy-hydrindonen nach dem hier beschriebenen Verfahren sind leidlich, denn man erhält ohne Schwierigkeit etwa 40–50 % vom Gewicht des angewandten Phenols an reinem Keton. Daß die Ausbeuten nicht noch besser sind, liegt in erster Linie wohl

¹⁾ Am. 44, 60 [1910].

daran, daß die Zwischenprodukte der Reaktion, die α -chlorierten Ketone, $R-\begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH Cl} \cdot \text{R}' \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, Zersetzung in verschiedenem Sinne erleiden können.

So werden neben den Hydrindon-Derivaten namentlich Cumaranon-Derivate entstehen können; in der Tat ist deren Bildung bei Versuchen, die bei etwas niedrigerer Temperatur ausgeführt wurden, regelmäßig beobachtet worden. Versuche, erst jene chlorierten Ketone in reinem Zustand darzustellen und diese dann durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in die Hydrindone zu verwandeln, haben bis jetzt keine günstigen Ergebnisse geliefert. Eine Erhöhung der Ausbeuten ist, besonders mit Rücksicht auf die Kosten der Materialien, erwünscht; doch stellt die Methode auch jetzt schon ein Verfahren dar, nach dem sich bequem und in kurzer Zeit größere Mengen verschiedener Oxyhydrindone darstellen lassen.

Die Arbeit soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

Den HHrn. Dr. R. Apitz und Dr. G. Peters danke ich bestens für ihre geschickte und eifrige Unterstützung.

Experimentelles.

4-Methyl-7-oxy-hydrindon-1 (Formel V).

p-Kresol wird mit dem doppelten Gewicht α -Brom-propionylbromid am Steigrohr so lange auf 140° erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht, und das Reaktionsprodukt darauf im Vakuum destilliert. Der α -Brom-propionsäureester des *p*-Kresols geht unter 18 mm Druck zwischen 145° und 150° über und erstarrt in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse. Ausbeute: etwa 80% der Theorie.

Leicht löslich in allen organischen Mitteln. Farblose, glasglänzende Nadeln aus niedrig siedendem Petroläther. Schmp. 33°.

0.1997 g Sbst.: 0.1543 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 32.9. Gef. Br 32.9.

Zur Überführung in das Methyl-oxy-hydrindon erhitzt man den Ester mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid 4 Stdn. auf 150°, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und krystallisiert den Rückstand mehrfach aus Alkohol oder Ligroin um.

Flache, weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 110—111°. Wird von den meisten organischen Mitteln erst in der Wärme reichlich aufgenommen, ist jedoch z. B. in Benzol schon in der Kälte leicht löslich. In heißem Wasser mäßig leicht löslich. Alkalilöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sieht gelb aus.

0.2781 g Sbst.: 0.7520 g CO₂, 0.1516 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 0.4533 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.1, H 6.2.

Gef. » 73.8, 74.1, » 6.1, 6.1.

Semicarbazon. Bildet sich sofort. Weiße Nadeln. Fast unlöslich in den meisten Mitteln. Schwer löslich in Eisessig. Gereinigt durch Auskochen mit Alkohol. Schmilzt über 280°.

0.1045 g Sbst.: 17.6 ccm N (16°, 751 mm).

C₁₁H₁₃O₂N₃. Ber. N 19.2. Gef. N 19.3.

Phenylhydrazon. Gießt man die alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Hydrindon und essigsauerm Phenylhydrazin — auf 1 g Hydrazin 1 ccm Eisessig — warm zusammen, so scheidet sich das Hydrazon sofort aus.

Flache, fast farblose, fettglänzende Nadeln. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther. Schmp. 183°.

0.0764 g Sbst.: 8.1 ccm N (25°, 757 mm).

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. N 11.1. Gef. N 11.7.

Benzalverbindung. Äquimolekulare Mengen des Hydrindons und Benzaldehyds werden in alkoholischer Lösung mit 50-proz. Natronlauge (2 Mol.-Gew.) vermischt. Das Ganze erstarrt fast augenblicklich zu einer orangegelben Masse, die man erst mit Wasser und dann mit verdünnter Säure verreibt. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 129°. In der Wärme im allgemeinen ziemlich leicht löslich, schwer in Petroläther. Alkalilöslich.

0.1625 g Sbst.: 0.4830 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.6, H 5.6.

Gef. » 81.1, » 5.7.

Benzoat. Läßt sich leicht aus dem Hydrindon in bekannter Weise nach der Pyridin-Methode gewinnen.

Derbe, weiße, fettglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 124—125°. Leicht löslich in warmem Eisessig und Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Petroläther. Unlöslich in Alkalien.

0.1602 g Sbst.: 0.4506 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.7, H 5.3.

Gef. » 76.7, » 5.6.

Methyläther. Schüttelt man eine Lösung des Hydrindons in überschüssiger kalter Natronlauge mit Dimethylsulfat, so scheidet sich das Methylierungsprodukt allmählich in feinen, weißen Nadeln ab, die man aus heißem Wasser oder Ligroin umkrystallisiert.

Sternförmig verwachsene, glänzende Nadeln aus Wasser. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol; schwer in Äther, Ligroin und Petroläther. Von heißem Wasser wird der Körper anscheinend erheblich reichlicher aufgenommen als die Stammsubstanz, doch

sind darüber keine quantitativen Versuche angestellt worden. Der Äther schmilzt ein wenig höher als das zugehörige Phenol, denn der Schmelzpunkt der reinsten Präparate lag bei 112—113°. Die wäßrige oder alkoholische Lösung des Körpers wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Da es anfänglich nicht ganz sicher erschien, ob die Substanz wirklich ein normaler *O*-Methyläther sei, wurde außer der Verbrennung auch eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel ausgeführt, die jenen Zweifel beseitigte. Aus dem im Kolben verbliebenen Rückstand ließ sich das zurückgebildete Hydrindon mit Wasserdämpfen abtreiben.

0.1365 g Sbst.: 0.3729 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.4650 g Sbst.: 0.6100 g AgJ nach Zeisel.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.8, OCH₃ 17.6.

Gef. » 74.5, » 7.0, » 17.3.

Semicarbazon des Methyläthers. Weiße Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 220° und 224° schmelzen. Schwer löslich in den meisten Mitteln; kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1328 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 762 mm).

C₁₂H₁₅O₂N₃. Ber. N 18.0. Gef. N 17.9.

Benzalverbindung des Methyläthers. Wird wie das Benzalderivat der Stammsubstanz gewonnen.

Farblose, glänzende Nadeln aus Alkohol. Mäßig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; schwer in Äther und Ligroin. Schmp. 185—186°.

0.1536 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 81.8, H 6.1.

Gef. » 81.8, » 6.2.

2.4-Dimethyl-7-oxo-hydrindon-1 (Formel VI).

Zur Darstellung des α -Brom-isobuttersäureesters des *p*-Kresols erhitzt man die Komponenten 3 Stdn. auf 150° und rektifiziert den Ester im Vakuum. Ausbeute: gegen 90% der Theorie.

Feine, weiße Nadelchen aus Petroläther. Schmp. 39—40°. Sdp₁₈ = 152°.

0.1506 g Sbst.: 0.1118 g AgBr.

C₁₁H₁₃O₂Br. Ber. Br 31.1. Gef. Br 31.6.

Das Hydrindon-Derivat wird durch 3-stündiges Erhitzen des Esters mit Aluminiumchlorid auf 150° gewonnen. Man treibt es im Dampfstrom über und krystallisiert es dann aus niedrig siedendem Petroläther um.

Weiße Nadeln vom Schmp. 53°. In allen organischen Mitteln leicht löslich. Wird von verdünnten wäßrigen Laugen ziemlich schwer aufgenommen. Etwas löslich in Wasser.

0.0691 g Sbst.: 0.1893 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 74.7, » 6.9.

Das Hydrindon-Derivat läßt sich in Pyridin-Lösung leicht benzoylieren. Das Produkt krystallisiert man aus Ligroin um. Glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 113—114°.

Mit Benzaldehyd kondensiert sich dieses Hydrindon auch bei längerem Stehen der in üblicher Weise angesetzten Mischung nicht, sondern wird unverändert zurückgewonnen.

Semicarbazon. Bildet sich wegen der Nachbarschaft des Methyls wesentlich langsamer als das Semicarbazon der Stammsubstanz. Weiße, glasglänzende Kryställchen, die sich bei längerem Liegen am Licht citronengelb färben. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Mitteln; wird auch von verdünntem Alkali nur schwer aufgenommen. Fängt von etwa 220° an sich zu bräunen, erweicht dann allmählich und schmilzt bei 230—232°.

0.1684 g Sbst.: 26.7 ccn N (23°, 768 mm).

C₁₂H₁₅O₂N₃. Ber. N 18.0. Gef. N 18.0.

3.4-Dimethyl-7-ox-hydrindon-1 (Formel VII).

Der α -Brom-buttersäureester des *p*-Kresols wird in ähnlicher Ausbeute wie die analogen Ester erhalten, wenn man die Komponenten 5 Stunden auf 130° erhitzt. Das Produkt siedete unter 20 mm Druck bei 160—163°, blieb aber, im Gegensatz zu den analogen Substanzen, flüssig, auch beim Abkühlen mit Eiswasser.

0.2767 g Sbst.: 0.2037 g AgBr. — 0.3204 g Sbst.: 0.2357 g AgBr.

C₁₁H₁₃O₂Br. Ber. Br 31.1. Gef. Br 31.3, 31.3.

Zur Darstellung des Hydrindon-Derivates erhitzt man den Ester mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid 4 Std. im Ölbad auf 130°. Das mit Wasserdampf übergetriebene ölige Reaktionsprodukt erstarrt zwar allmählich, wird jedoch zweckmäßig nicht abfiltriert, sondern zunächst in Äther aufgenommen. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird mit wenig niedrig siedendem Petroläther verrieben, abgesaugt und aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert.

Derbe, farblose, glasglänzende Krystalle. Der Körper hat denselben Schmelzpunkt — 53—54° — wie sein Isomeres. Leicht löslich in allen organischen Mitteln; mäßig in heißem Wasser.

0.2924 g Sbst.: 0.8088 g CO₂, 0.1873 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.0, H 6.8.

Gef. » 75.4, » 7.2.

Semicarbazon. Scheidet sich, wie bei der Stammsubstanz, sofort aus, wenn die Lösungen der Komponenten vermischt werden. Kleine, derbe Kryställchen aus Methylalkohol, in dem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Schmp. 217° unter vorhergehendem Erweichen.

0.1424 g Subst.: 23.3 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 18.0. Gef. N 18.4.

Benzalverbindung. Ein Gemisch von Hydrindon, Aldehyd und 50-prozentiger Natronlauge erstarrt beim Schütteln sofort zu einem dicken, orangefarbigem Brei. Säuert man nach einiger Zeit mit Salzsäure an, so scheidet sich eine ölige Substanz ab, die beim Verreiben mit Alkohol fest wird und daraus umkrystallisiert werden kann.

Glasglänzende, gelbliche, flache Nadelchen vom Schmp. 114°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Ligroin, schwerer in Äther. Löslich in Alkalien.

0.1884 g Subst.: 0.5669 g CO_2 , 0.1061 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.8, H 6.1.

Gef. » 82.1, » 6.3.

Greifswald, Chemisches Institut.

491. J. v. Braun und H. Deutsch: Über neue Halogen-Verbindungen der normalen Butan-Reihe.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 11. November 1911.)

In der ersten Abhandlung über die Spaltung quartärer Ammoniumhydroxyde¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß die Richtung des Zerfalls bei Verbindungen $X.N(CH_3)_3.OH$, worin X eine beliebige Kohlenwasserstoffkette bedeutet, nicht beeinflußt wird, wenn X an seinem Ende eine Substitution erleidet, und daß insbesondere phenoxylierte quartäre Ammoniumhydroxyde, $C_6H_5O.(CH_2)_x.N(CH_3)_3.OH$, beim Zerfall fast im selben Umfang wie die phenoxylfreien Verbindungen Trimethylamin und Wasser abspalten unter gleichzeitiger Bildung ungesättigter Äther, $C_6H_5O.C_xH_{2x-1}$. Über die Konstitution dieser letzteren wurde die Vermutung geäußert, daß sie wohl, in Analogie mit den Zerfallsprodukten andersartig substituierter Ammoniumhydroxyde, die Doppelbindung am Ende ihrer Kohlenstoffkette tragen, $[C_6H_5O.(CH_2)_{x-2}.CH:CH_2]$; diese Annahme bedurfte aber noch der experimentellen Begründung. Wir haben uns bemüht, diesen Beweis zu erbringen, und wählten unter mehreren sich bietenden Wegen einen, dessen Durchforschung zugleich eine ganz neue synthetische Verwendbarkeit der ungesättigten Phenoläther versprach: Er besteht in ihrer Behandlung zunächst mit Brom, wobei die Doppelbindung abgesättigt wird, und dann mit Bromwasserstoff,

¹⁾ A. 382, 1 [1911].

wobei unter Abspaltung von Phenol ein drittes Atom Brom in das Molekül eingefügt wird $[\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_{x-2} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}]$. Ein solches Tribromid muß nun, ganz analog dem kürzlich von J. v. Braun und W. Sobiecki¹⁾ aus α -Pipecolin dargestellten 1.4.5-Tribromhexan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$, mit Magnesium unter Verlust der zwei benachbarten Bromatome in das Magnesium-Derivat des ungesättigten Bromids $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_{x-2} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ übergehen und somit den ungesättigten Rest $-(\text{CH}_2)_{x-2} \text{CH} : \text{CH}_2$ als Baustein für eine Reihe von Umsetzungen liefern.

Wir haben diese Reihe von Reaktionen am Beispiel des Phenoxy-butylens, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_7$, aus [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$, genau untersucht und konnten über das Dibromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_2$ und das Tribromid $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$ zum Magnesium-Derivat des Brom-butylens, $\text{Br} \cdot \text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_7$, gelangen, das sich u. a. in Allyl-essigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, verwandeln ließ, woraus die 1.3.4-Stellung der Bromatome im Tribromid, $[\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}]$, und die von vornherein vermutete Endstellung der Doppelbindung im Phenoxy-butylen, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2]$, hervorgeht.

Daß auch die beim Zerfall homologer phenoxylierter Ammoniumhydroxyde entstehenden Phenyl-alkylenäther die Doppelbindung am Ende ihrer aliphatischen Kette tragen, halten wir aus Analogiegründen für recht sicher, und ebenso bestimmt erwarten wir, daß die nunmehr in zwei Fällen glatt durchgeführte Bildung ungesättigter Verbindungen aus Olefin-Phenoläthern und Tribromiden sich noch in vielen anderen Fällen wird anwenden lassen. Das erschließt aber die Aussicht auf die Synthese einer langen Reihe von ungesättigten Verbindungen, um so mehr, als für die Darstellung der Alkylen-phenoläther sich, wie wir demnächst zeigen werden, mehrere neue Methoden bequem in Anwendung bringen lassen.

Wie das Brom, so addiert sich auch Bromwasserstoff an das Phenoxy-butylen; das hierbei resultierende 1-Phenoxy-3-brombutan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{Br}$, ist ähnlich reaktionsfähig, wie das lange bekannte 1-Phenoxy-3-brompropan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Br}$, so daß die mit Hilfe dieses letzteren durchgeführten Synthesen (z. B. die des Pyrrolidins²⁾, des Phenoxy-butylchlorids, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{Cl}$ ³⁾, des 1.8-Dijod-octans⁴⁾ sich ohne weiteres auf das methylreichere Ausgangsprodukt werden übertragen lassen.

¹⁾ B. **44**, 1039 [1911]. ²⁾ Gabriel, B. **21**, 3231 [1888].

³⁾ J. v. Braun und Beschke, B. **39**, 4357 [1906].

⁴⁾ J. v. Braun, B. **42**, 4541 [1909].

Darstellung des Phenoxy-butylens.

Das für die Darstellung des Phenoxy-butylens als Ausgangsmaterial dienende [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd wird am einfachsten durch Methylierung des aus Trimethylen-chlorobromid, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, sehr leicht zugänglichen¹⁾ δ -Phenoxy-butylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$, gewonnen. Beim Behandeln mit Jodmethyl und Kali in methylalkoholischer Lösung geht die Base, auch wenn Mengen von 100 g auf einmal verarbeitet werden, mit fast quantitativer Ausbeute in das bei 169° schmelzende Phenoxy-butyl-trimethylammoniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{J}$, über, welches J. v. Braun vor kurzem²⁾ aus Phenoxy-butyljodid und Trimethylamin gewonnen hat. Die Verbindung braucht zur Reinigung bloß mit etwas kaltem Alkohol, der sie fast gar nicht löst, gewaschen zu werden.

Das dem Jodid entsprechende quartäre Hydroxyd liefert, wie seinerzeit³⁾ angegeben wurde, bei seinem Zerfall 43 % Phenoxy-butylens und 55 % [Phenoxy-butyl]-dimethyl-amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Will man das Ausgangsmaterial gut ausnutzen, so steht die verschiedene Säurelöslichkeit der Zerfallsprodukte als bequemes Mittel zur Verfügung. Man versetzt das Destillat von [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd mit Äther und verdünnter Säure, schüttelt durch, trennt die ätherische Schicht (A) von der sauren, macht die letztere alkalisch und nimmt das Gemenge von Trimethylamin und [Phenoxy-butyl]-dimethyl-amin mit Äther auf. Beim Abdestillieren des Äthers verflüchtigt sich das Trimethylamin so gut wie vollständig, und das zurückbleibende höhermolekulare Amin kann ohne weitere Reinigung durch Behandlung mit Jodmethyl in reines [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumjodid zurückverwandelt werden. Dieses liefert eine neue Menge (A₁) Phenoxy-butylens neben [Phenoxy-butyl]-dimethyl-amin, welches noch beliebig oft demselben Kreisprozeß unterworfen werden kann. Die ätherischen Lösungen A, A₁, usw. werden über Chlorcalcium getrocknet und hinterlassen nach dem Verjagen des Äthers ein Öl, welches fast vollständig beim Siedepunkt des Phenoxy-butylens (208—210° unter gewöhnlichem Druck, 94—95° unter 16 mm) übergeht; nur bei den letzten paar Tropfen pflegt das Thermometer schnell zu steigen, und wenn man die Destillation unterbricht, so erstarrt der Rückstand; er erweist sich als Diphenoxybutan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, (Schmp. 99°) und verdankt seine Entstehung offenbar irgend einer Nebenreaktion; diese ist aber so gering-

¹⁾ B. 24, 3231 [1891]; 39, 4119 [1906].

²⁾ A. 382, 34 [1911].

³⁾ A. 382, 34 [1911].

fällig, daß erst bei Verarbeitung von 100 g quartärem Jodid eine zur Analyse und Schmelzpunktsbestimmung genügende Menge des Körpers isoliert werden konnte. Was die Ausbeute an ungesättigtem Phenoläther betrifft, so beträgt sie 35 g aus je 100 g quartärem Jodid, wenn die bei der ersten Destillation gewonnene tertiäre Base noch dreimal in der oben beschriebenen Weise verarbeitet wird; das entspricht aber einer Gesamtausnutzung von rund 80 % aller im Ausgangsmaterial enthaltener Phenoxy-butylgruppen.

1-Phenoxy-3.4-dibrom-butan, $C_6H_5O.(CH_2)_2.CHBr.CH_2Br$.

Das Phenoxy-butylen nimmt glatt zwei Atome Brom auf, und der Reaktionsverlauf ist, wenn man in ätherischer Lösung und unter Eiskühlung arbeitet, ein ganz quantitativer. Das Dibromid stellt nach dem Trocknen ein farbloses und ziemlich geruchloses Öl dar, das auch bei wochenlangem Stehen nicht erstarrt, sich aber — wenigstens in kleineren Mengen — im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung destillieren läßt; fast die Gesamtmenge geht unter 13 mm bei 191—194° über.

0.2569 g Sbst.: 0.3160 g AgBr.

$C_{10}H_{12}OBr_2$. Ber. Br 51.92. Gef. Br 52.35.

1.3.4-Tribrom-butan, $Br.(CH_2)_2.CHBr.CH_2Br$.

Weniger einfach wie die Addition von Brom gestaltet sich die Ablösung des Phenols durch Bromwasserstoffsäure in dem gebromten Phenoläther.

Wird bei Temperaturen über 130° und mit rauchender wäßriger Bromwasserstoffsäure gearbeitet, so ist zwar nach mehreren Stunden die Abspaltung des Phenols eine vollständige, aber das mitgebildete Tribromid erleidet eine nicht unbedeutende Zersetzung. Wird die Temperatur von 130° innegehalten, so sind bei fünfständigem Erhitzen sekundäre Zersetzungserscheinungen nur in ganz geringem Grade zu beobachten, aber nicht einmal die Hälfte der Phenoxygruppen wird durch Brom ersetzt. Bleibt man dagegen längere Zeit bei 130°, so wird zwar die Phenol-Abspaltung vollständiger, eine ziemlich weitgehende Verharzung macht sich aber bemerkbar. Nachdem auch die Anwendung von Eisessig-Bromwasserstoffsäure uns keine besseren Resultate geliefert hat und nachdem sich gezeigt hat, daß auch bei Temperaturen um 120° bei zu lange fortgesetztem Erwärmen unliebsame Zersetzungen eintreten können, haben wir uns entschlossen, mit der Temperatur noch weiter herunterzugehen, dafür aber eine längere Erhitzungsdauer anzuwenden.

Wir fanden z. B., daß bei 60-stündigem Behandeln des gebromten Äthers in der Wasserbadkanone mit dem vierfachen Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure über 75 % in reines Tribromid übergehen, während der Rest so gut wie unverändertes Ausgangsmate-

rial darstellt und nach dem Abdestillieren des Tribromids von neuem der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure unterworfen werden kann. Vielleicht wird sich sogar eine noch länger ausgedehnte Behandlung mit Bromwasserstoff bei 100° anwenden und so eine noch vollständigere Phenol-Abspaltung in einer Operation durchführen lassen¹⁾.

Das 1.3.4-Tribrom-butan siedet unter 10 mm Druck bei 115—117°, läßt sich demnach bequem und leicht von unverändertem Phenoxydibrombutan trennen, und stellt eine ganz farblose, angenehm und zwar dem 1.4-Dibrom-butan ähnlich riechende Flüssigkeit dar. Soweit wir bisher beurteilen können, ist es völlig unverändert haltbar.

0.1954 g Sbst.: 0.1197 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1024 g Sbst.: 0.1917 g AgBr.

C₄H₇Br₃. Ber. C 16,30, H 2,38, Br 81,31.
Gef. » 16,70, » 2,65, » 79,70.

1.3.4-Tribrom-butan und Magnesium.

In absolutem Äther setzt sich Tribrom-butan mit Magnesium in außerordentlich lebhafter Weise um, und zwar findet die Umsetzung nach der Gleichung:

$2\text{Mg} + \text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} = \text{Br} \cdot \text{Mg} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 + \text{MgBr}_2$
statt, also ganz entsprechend der Umsetzung beim 1.4.5-Tribromhexan. Der Unterschied zwischen den beiden Tribromiden besteht

¹⁾ Alkoxyreste werden bekanntlich in der Regel leichter als Phenoxygruppen durch Halogenwasserstoffsäuren abgespalten; wir versuchten infolgedessen, ob sich nicht die dem [Phenoxy-butyl]-trimethyl-ammoniumjodid entsprechende Äthyl- oder Amyl-Verbindung [C₂H₅O.(CH₂)₄.N(CH₃)₃.J und C₅H₁₁O.(CH₂)₄.N(CH₃)₃.J] bequem darstellen lassen, da bei ihnen dann die weiteren Operationen natürlich denselben Verlauf, wie bei dem phenoxyhaltigen Körper nehmen mußten. Leider zeigte sich aber, daß die Synthese der äthyl- und amylhaltigen Verbindungen eine noch weniger glatte, wie die der phenylhaltigen ist; versucht man, vom Trimethylen-chlorobromid ausgehend, zum Äthoxy- resp. Amyloxy-chlorid [C₂H₅O.(CH₂)₃.Cl und C₅H₁₁O.(CH₂)₃.Cl] zu gelangen, um dann, entsprechend der Überführung des Phenoxy-propylchlorids, C₆H₅O.(CH₂)₃.Cl, in Jodid, Nitril, C₆H₅O.(CH₂)₃.CN, und Base C₆H₅O.(CH₂)₄.NH₂, die Amine C₂H₅O.(CH₂)₄.NH₂ und C₅H₁₁O.(CH₂)₄.NH₂ zu erhalten, so findet man, daß schon die Behandlung von Trimethylen-chlorobromid mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat resp. Natriumamylat in äthyl- resp. amylalkoholischer Lösung die Produkte der einseitigen Kondensation in einer so mangelhaften Ausbeute liefert (15—25 % der Theorie gegenüber 80 % in der Phenyl-Reihe), daß an eine praktische Verwendung für die Tribrom-butan-Darstellung gar nicht gedacht werden kann. Das etwas längere Erhitzen von Dibrom-phenoxy-butan mit Bromwasserstoff erscheint als kleiner Nachteil gegenüber den riesigen Mengen Trimethylen-chlorobromid, die man in der Äthyl- und Amyl-Reihe zum Ausgangsmaterial nehmen müßte.

nur darin, daß die beim höheren Homologen recht bedeutende synthetische Wirkung des Magnesiums beim Butanderivat stark abnimmt und demnach auf 1 Mol. des Tribromids fast volle 2 Atome Magnesium verbraucht werden. Die komplexe Magnesium-Verbindung scheidet sich zum Schluß in fester Form ab.

Leitet man Kohlensäure ein und verarbeitet das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise, so erhält man eine flüssige Säure, die nach dem Trocknen völlig konstant bei 187—188°, also beim Siedepunkt der Allyl-essigsäure, $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, übergeht (die isomere Äthyliden-propionsäure, $\text{CH}_3\text{CH:C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, siedet bei 193—194°, die Propyliden-essigsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH:CHCO}_2\text{H}$, bei 194—196°), und die auch die erwartete Zusammensetzung besitzt.

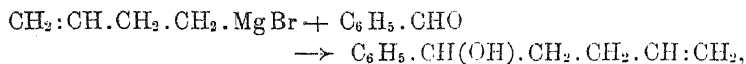
0.1377 g Sbst.: 0.3019 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 60.0, H 8.0.

Gef. » 59.8, » 8.4.

Daß man es in der Tat mit der Allyl-essigsäure zu tun hat, konnten wir ferner durch Oxydation einer Probe mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung dartun: nachdem eine 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat verbraucht war, konnten wir der vom Braunstein abfiltrierten und stark eingeeengten Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch mehrmaliges Behandeln mit Äther bei 185° schmelzende Bernsteinsäure entziehen, die sich als frei von Beimengungen erwies.

Wie mit Kohlendioxyd, so setzt sich die Magnesium-brombutylen, $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_2\text{CH:CH}_2$, enthaltende ätherische, aus Tribrombutan und Magnesium bereitete Lösung mit sämtlichen Verbindungen um, die mit Grignardschen Lösungen reagieren, so daß man den Homallyl-Komplex, wie man $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ — vielleicht am einfachsten bezeichnen kann, in eine ganze Reihe organischer Moleküle einführen kann. Wir sind dabei, eine Anzahl dieser Verbindungen genauer zu studieren und sie namentlich mit den in großer Mannigfaltigkeit bereits bekannten Allyl-Derivaten zu vergleichen, wollen aber ihre Beschreibung auf einen späteren Zeitpunkt verschieben. Um nur auf ein Beispiel wenigstens kurz hinzuweisen, möchten wir erwähnen, daß die Umsetzung mit Benzaldehyd, die ganz in der gewöhnlichen Weise verläuft,



das erwartete Phenyl-butenyl-carbinol in einer Ausbeute von 70% als zähe, farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit liefert, die unter 11 mm Druck völlig konstant bei 125° siedet.

0.1478 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.1198 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.48, H 8.71.

Gef. » 81.10, » 9.01.

1-Phenoxy-3-brom-butan, C₆H₅O.CH₂.CH₂.CH(CH₃)Br.

Viel schwieriger als Brom lagern sich an die Doppelbindung des Phenoxy-butylens Halogenwasserstoffsäuren an, wie dies ja bei der endständigen Lage dieser Bindung von vornherein zu erwarten war. Mit Chlorwasserstoff konnte bei Zimmertemperatur, auch wenn die unverdünnte Substanz damit gesättigt wurde, keine Spur von Addition selbst nach 8-tägigem Stehen beobachtet werden. Bromwasserstoff wirkt zwar leichter ein, immerhin zeigte sich, daß nach 3-tägigem Stehen von Phenoxy-butylen mit überschüssigem Bromwasserstoff-Eisessig noch reichlich 30% des Ausgangs-Äthers ungesättigt geblieben waren, und erst nach weiteren 3 Tagen war die Absättigung eine vollständige. Das Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt wurde durch Zusatz von Wasser abgeschieden, in Äther aufgenommen, die Lösung mit Soda gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl siedet unter 9 mm Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 130—131°, ist farb- und geruchlos und erstarrt auch in Eis nicht.

0.1568 g Sbst.: 0.1275 g AgBr.

C₁₀H₁₃OBr. Ber. Br 34.92. Gef. Br 34.60.

Nachdem die endständige Lage der Doppelbindung im Phenoxy-butylen nachgewiesen worden war, konnte es sich beim Bromwasserstoff-Additionsprodukt bloß um die Frage handeln, ob es das Brom in Stellung 4 (I) oder, was wahrscheinlicher war, in Stellung 3 (II) zum Phenoxyl enthält:

(I) C₆H₅O.(CH₂)₂.CH₂.CH₂.Br, (II) C₆H₅O.(CH₂)₂.CHBr.CH₃.

Eine Entscheidung war, da die δ -Phenoxy-valeriansäure bekannt ist, leicht zu treffen, und sie fiel zugunsten von II aus.

Behandelt man den gebromten Äther mit Cyankalium, so zeigt sich, daß der Eintritt des Cyans langsamer als bei der ganzen Reihe von Bromiden C₆H₅O.(CH₂)_x.Br¹⁾ erfolgt: nach 8-stündigem Kochen mit 3 Mol. Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung erhält man ein Produkt, das unter 9 mm Druck der Hauptmenge nach bei 145° destilliert und noch recht viel Brom enthält; nach weiteren 5 Stunden steigt der Siedepunkt auf 150—152°, aber der Brom-Gehalt ist noch beträchtlich; erst nach abermals 8-stündigem Kochen wird aus der

¹⁾ Vergl. z. B. Lohmann, B. 24, 2640 [1891]; J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 964 [1905].

alkoholisch-wäßrigen Lösung durch Verdünnen mit Wasser ein Öl abgeschieden, das nur noch Spuren von Brom enthält: es siedet nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat, nachdem bei 120—155° (10 mm Druck) ein ganz geringer Vorlauf übergegangen ist, fast der gesamten Menge nach bei 156—157°, ist farblos und fast völlig geruchlos und war nicht zum Erstarren zu bringen.

0.2224 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.0. Gef. N 7.84.

Kocht man das Nitril zehn Stunden mit überschüssigem alkoholischem Kali, entfernt den Alkohol, sowie geringe Mengen eines alkalionlöslichen Öls und säuert an, so scheidet sich ein schnell erstarrendes Öl ab. Die Substanz löst sich leicht in Äther, schwer in Ligroin und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von beiden in glänzenden, farblosen Kryställchen erhalten, die bei 79°, also 14° über dem Schmelzpunkt der δ -Phenoxy-valeriansäure, $C_6H_5O.(CH_2)_4.CO_2H$, schmelzen, so daß man es zweifellos mit der isomeren α -Methyl- γ -phenoxy-buttersäure, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, zu tun hat.

0.1762 g Sbst.: 0.4417 g CO_2 , 0.1161 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.
Gef. » 68.36, » 7.32.

Das Silbersalz der Säure scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu einer kein überschüssiges Ammoniak enthaltenden wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes als weißer, käsiger Niederschlag ab und ist ziemlich lichtbeständig.

0.1722 g Sbst.: 0.0634 g Ag.

Ber. Ag 36.86. Gef. Ag 36.82.

Die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des Nitrils der α -Methyl- γ -phenoxy-buttersäure ist, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, für synthetische Versuche nicht ohne Interesse, da das Reduktionsprodukt des Nitrils — die Base $C_6H_5O.(CH_2)_2.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ — zweifellos alle die Umwandlungen leicht erleiden wird, die mit dem methyllfreien δ -Phenoxy-butylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_4.NH_2$, teils von Gabriel, teils von mir durchgeführt worden sind.

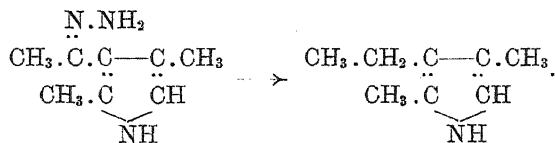
**492. Richard Willstätter und Yasuhiko Asahina:
Zur Hämopyrrol-Frage.**

[Mitteilung a. d. Chem. Labor. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1911.)

Wenige Tage, nachdem wir eine I. Mitteilung¹⁾ über die Reduktion des Chlorophylls für die Annalen der Chemie abgeschickt, erhielten wir Kenntnis von der wichtigen und eleganten Synthese des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols, die L. Knorr und K. Heß²⁾ in diesen Berichten veröffentlicht haben. Die Ergebnisse der synthetischen und der analytischen Untersuchungen stehen noch nicht in Einklang, und die Widersprüche werden durch eine neue Arbeit: »Zur Hämopyrrol-Frage« von Hans Fischer und E. Bartholomäus³⁾ nicht aufgeklärt. Es liegt uns fern, in das Gebiet der HHrn. Knorr und Heß einzudringen, wir wünschen nur, zur Beseitigung der obwaltenden Widersprüche einen kleinen Beitrag zu geben, da die analytische Untersuchung, die wir in aller Ruhe fortführen wollen, noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird.

Die Synthese des Dimethyl-äthyl-pyrrols von Knorr und Heß besteht in der Bildung des Dimethyl-acetyl-pyrrol-hydrasons und seiner Reduktion durch Erhitzen mit Natriumäthylat nach den Formeln:



Die erhaltene Base, ein nicht krystallisierendes Öl vom Sdp. 96° bei 16 mm, ist namentlich durch das Pikrat vom Schmp. 131—132° charakterisiert worden; Knorr und Heß erkannten sie als verschieden von dem Hämopyrrol der Literatur (Pikrat vom Schmp. 108.5°) und vom Phonopyrrol Pilotys, das kein Pikrat geliefert hat.

Nun haben wir das Hämopyrrol aus Hämin wie aus Chlorophyll als ein komplizierteres Gemisch erkannt; nach Entfernung der beigemischten Pyrroline konnten wir daraus folgende Bestandteile isolieren:

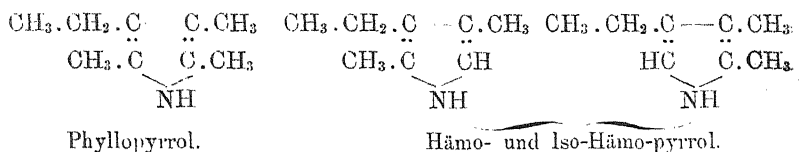
I. Phyllopyrrol, C₉H₁₅N, Schmp. 66—67°, Schmelzpunkt des Pikrates 95°; es gibt keine Fichtenspanreaktion, keine Reaktion mit Dimethylamino-benzaldehyd und wird von Quecksilberchlorid nicht gefällt.

¹⁾ A. 385, 188 [1911]. ²⁾ B. 44, 2758 [1911]. ³⁾ B. 44, 3313 [1911].

II. Iso-Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$, Schmp. 16—17°, Schmelzpunkt des Pikrates 119°; es gibt bei der Oxydation ein Oxim des Methyl-äthyl-maleinimids vom Schmp. 218—219°.

III. Eine Base $C_8H_{13}N$, die den Literaturangaben für Hämopyrrol am nächsten kommt; flüssig, Schmelzpunkt des Pikrates 109°, bei der Oxydation ein Imidoxim vom Schmp. 201° liefernd.

Diesen Komponenten schrieben wir folgende Konstitution zu:



Es sollte hiernach mit einer der Komponenten II und III das Produkt der Synthese identisch sein. Da dies nicht der Fall ist, halten wir es für notwendig, unsere Arbeit zu wiederholen, um in größerem Maßstab die dritte Komponente, an deren Einheitlichkeit natürlich am ehesten gezweifelt werden kann, zu isolieren und ihre weitere Zerlegung oder Reinigung zu probieren.

Von der Richtigkeit der Resultate von Knorr und Heß in den wesentlichen Punkten sind wir überzeugt. Darin befinden wir uns in einem Gegensatz zu Hans Fischer und Bartholomäus, welche die Untersuchung von Knorr und Heß wiederholt und in entscheidenden Punkten abweichende Beobachtungen gemacht haben. Sie erhielten nämlich nicht das bei 131° schmelzende charakteristische Pikrat der synthetischen Base, sondern statt dessen eine leicht zersetzliche Abscheidung vom Schmp. 82—83°. Trotz dieser Differenz halten auch Fischer und Bartholomäus die synthetische Base für verschieden vom Hämopyrrol, weil sie im Gegensatz zu ihrem Hämopyrrol-Präparate mit Diazobenzolsulfosäure einen gut krystallisierenden Azofarbstoff liefert. Indessen liefern die getrennten Komponenten Hämo- und Iso-Hämo-pyrrol, wie wir in unserer Annalenarbeit schon erwähnt haben, mit Diazobenzolsulfosäure auch schöne Fällungen; diese sind in der Tat gut krystallisiert.

Zur Synthese des 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols.

Es ist uns noch nicht gelungen, das von Knorr und Heß beschriebene krystallisierte Hydrazon des Dimethyl-acetyl-pyrrols zu erhalten, auch nicht unter viel gelinderen Bedingungen der Einwirkung von Hydrazin. Als krystallisierendes Reaktionsprodukt trat bei unseren Versuchen nur das Ketazin auf, das inzwischen Fischer und Bartholomäus beschrieben haben. Sie geben dafür schwankende Schmelzpunkte zwischen 195 und 215° an; wir erhielten

das Ketazin beim Umkrystallisieren aus Weingeist in farblosen Prismen vom Schmp. 222°.

0.1840 g Subst.: 34.2 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{16}H_{22}N_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.73.

Zur Darstellung des Pyrrols finden wir es zweckmäßig, auf die Isolierung eines Zwischenproduktes zu verzichten.

Wir erwärmten je 6.8 g Dimethyl-acetyl-pyrrol mit 2.5 g Hydrazinhydrat im offenen Einschlußrohr 8 Stdn. lang im Wasserbad; das entstandene gelbliche Öl wurde mit der Auflösung von 7 g Natrium in 100 ccm Alkohol vermischt und nach dem Zuschmelzen 10—12 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Unter diesen Bedingungen entsteht die Knorr'sche Base, aber sie scheint nicht zu entstehen bei der Verarbeitung des reinen Ketazins nach Fischer und Bartholomäus. Das Pyrrol wird mit Wasserdampf destilliert und dann durch Ausäthern isoliert; die ätherische Lösung waschen wir mit Mononatriumphosphat, doch gehen nur Spuren stärkerer Basen hinein.

Die Ausbeute betrug aus 63 g Dimethyl-acetyl-pyrrol 10.6 g Dimethyl-äthyl-pyrrol; es destilliert unter 10 mm Druck zwischen 83 und 88°, hauptsächlich um 84°, und unter 710 mm siedet es bei 197°, d. i. fast ebenso wie die Hämopyrrole. $D_4^{20} = 0.926$, $d_4^{20} = 0.913$. Die Analyse bestätigte die Reinheit.

Mit ätherischer Pikrinsäure fiel in fast quantitativer Ausbeute das in feinen Prismen vom Schmp. 136° (korr. 138°) krystallisierende Pikrat aus. Das Styphnat¹⁾ bildet vierkantige Prismen, die auch bei 136° schmelzen, das Chlorpikrat Prismen vom Schmp. 140°.

Eine kleine Abweichung von der Beschreibung von Knorr und Heß finden wir bei dem Produkt der Oxydation mit salpetriger Säure. Wir erhielten so ein Oxim des Methyl-äthyl-maleinimids, das aus Wasser in Prismen vom konstanten Schmp. 215—216°²⁾ krystallisierte und das mit den Präparaten aus unseren beiden Hämopyrrolen nicht übereinstimmte. Die Mischprobe mit dem bei 201° schmelzenden »ersten Oxim« aus flüssigem Hämopyrrol schmolz bei ca. 205°, die Mischprobe mit dem bei 218—219° schmelzenden »zweiten Oxim« aus der Iso-Base schmolz unscharf bei 200°.

Reduktion des Dimethyl-äthyl-pyrrols.

Um zunächst zu zeigen, daß unser Iso-Hämopyrrol vom Schmp. 16—17° von der Knorr'schen Base ganz verschieden ist, haben wir über das Hydro-Derivat der letzteren einige Ermittlungen ange-

¹⁾ Über Styphnate siehe Willstätter u. Asahina, A. 385, 205 [1911].

²⁾ Nach Knorr und Heß 201°.

stellt, welche hoffentlich Hrn. Knorr nicht bei der Fortsetzung seiner Arbeit stören werden.

Die Pyrrol-Base wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° reduziert und die Hydrierung wie bei unseren Hämopyrrol-Komponenten vervollständigt mit Hilfe von Platin und Wasserstoff. Das Pyrrolidin siedet anscheinend niedriger als das Iso-Hämopyrrolidin, nämlich um 145°; seine Derivate unterscheiden sich erheblich von den beschriebenen isomeren Verbindungen.

Das Chlorplatinat krystallisiert aus Wasser, worin es heiß ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist, in spießigen Prismen vom Schmp. 220° (ohne Krystallwasser). Es löst sich auch in Alkohol beim Kochen beträchtlich und krystallisiert daraus vollständig beim Erkalten in hellgelben, feinen Prismen.

0.2234 g Sbst.: 0.0646 g Pt. — 0.2074 g Sbst.: 0.0596 g Pt.

(C₈H₁₇N)₂Cl₆Pt. Ber. Pt 29.37. Gef. Pt 28.92, 28.74.

Der α-Naphthyl-harnstoff scheidet sich leicht ölig aus, er krystallisiert aber aus verdünnter, 50-proz. alkoholischer Lösung in unscharf begrenzten, rhombenförmigen Blättchen vom Schmp. 109—110°.

0.2041 g Sbst.: 16.7 ccm N (15°, 713 mm).

C₁₉H₂₄ON₂. Ber. N 9.46. Gef. N 9.09.

Der Naphthylharnstoff des Iso-Hämopyrrolidins schmilzt bei 138°, das Chlorplatinat dieser Base bei 191—192°.

493. Carl Bülow: Über die Konstitution der sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. November 1911.)

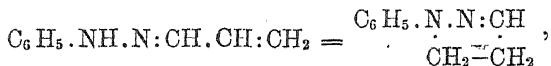
Beobachtungen über das Verhalten der am Stickstoff hängenden Amido-Gruppe heterocyclischer Verbindungen veranlaßten mich, auf die Literatur des Pyrazolins und seiner Derivate genauer einzugehen. Emil Fischer²⁾ und sein Mitarbeiter Oskar Knoevenagel³⁾ beobachteten, daß Phenylhydrazin auf Acrolein einwirkt. Sie nehmen an, daß sich das bei dieser Reaktion zu erwartende Acrolein-

¹⁾ Die nachfolgende Abhandlung ist im Januar 1906 geschrieben, in dessen aus persönlichen Gründen bisher noch nicht publiziert worden. Die Erörterungen Thieles in Heft 13 dieser B. »Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen usw.« veranlassen mich, sie jetzt zu veröffentlichen. Bw.

²⁾ Emil Fischer, B. 19, 1567 [1886].

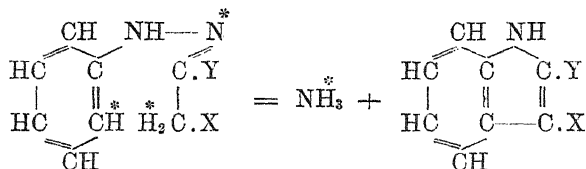
³⁾ E. Fischer und O. Knoevenagel, A. 239, 194 [1887].

phenylhydrazon nicht bildet — da das Kombinationsprodukt bei Verschmelzen mit Chlorzink nicht in ein Indol-Derivat übergeht —, sondern daß durch Bindungswechsel das cyclische Phenyl-pyrazolin:

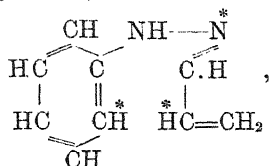


entstehe.

Der negative Befund dürfte für sich allein nicht stichhaltig sein, denn zur Indol-Bildung ist ein dem β -Stickstoff β -benachbartes Methyl oder Methylen nötig, wie sich aus der allgemeinen Gleichung



ergibt, worin X und Y einwertige Reste bedeuten. Diese Bedingung ist im Acroleinphenylhydrazon,



nicht erfüllt, es kann also auch keinen Indol-Abkömmling liefern.

Weit wichtiger für die Formulierung des Fischer-Knoevenagelschen Körpers als Pyrazolin ist die Beobachtung, daß seine sauren Lösungen sich gegen eine Reihe von Oxydationsmitteln ganz genau so verhalten¹⁾, wie das von Balbiano gewonnene Reduktionsprodukt des 1-Phenylpyrazols²⁾ aus Phenylhydrazin und Epichlorhydrin, das 1-Phenyl-dihydro-pyrazol³⁾.

Diese auffallende, den beiden auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Körpern gemeinsame Reaktion, charakterisiert sich durch eine rotviolette Färbung, die — bei Anwendung von Kaliumbichromat — noch bei einer Verdünnung von 1:25000 in Erscheinung tritt. Sie allein ist uns Beweis genug für die Richtigkeit der Fischerschen Annahme über die Wechselwirkung zwischen seiner Base und dem ungesättigten Aldehyd. Dazu kommt noch, daß 1-Phenyl-pyrazolin

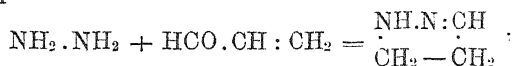
¹⁾ Knorr, B. 18, 2259 [1885]; 26, 201 [1893].

²⁾ Balbiano, G. 18, 354–379 [1888].

³⁾ Balbiano, R. A. L. 1887, 339; B. 20, Ref. 329 [1887].

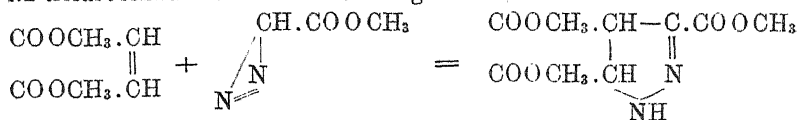
auch durch Oxydation von 1-Phenyl-pyrazolidin mit Luftsauerstoff oder mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Äther gewonnen werden kann, so daß ein Zweifel über die ringförmige Anordnung des mit dem Phenyl verbundenen Atomkomplexes $C_6H_5N_2$ nicht obwalten kann. Es ist eine sehr beständige, bei 51—52° schmelzende Base, die bei 273.5—274° siedet.

Als später Curtius und Wirsing¹⁾ das nicht substituierte Hydrazin auf Acrolein einwirken ließen, formulierten sie die Reaktion in entsprechender Weise wie oben:



d. h., es bildet sich aus den Komponenten das Pyrazolin selbst, welches sich von seinem 1-Phenyl-Derivat vor allen Dingen dadurch unterscheidet, daß es die Knorrsche Pyrazolin-Reaktion nicht zeigt und gegen Oxydationsmittel so unbeständig ist, daß es sich unter Gasentwicklung zersetzt. Das kann seinen Grund in dem Umstande finden, daß keines seiner Wasserstoffatome durch das stabilisierende Phenyl vertreten ist. Dagegen läßt sich Pyrazolin unzer setzt bei 144° destillieren und ist auch verhältnismäßig recht beständig gegen die Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck im Gegensatz zu den sekundären, unsymmetrisch substituierten Hydrazinen. Diese Gründe sind ausschlaggebend für die Annahme, daß auch die Curtiussche Verbindung kein Acroleinhydrazon, sondern das ringförmige Pyrazolin ist.

In vollstem Gegensatz zu den wesentlichen Eigenschaften der eben besprochenen Körper stehen die sogenannten Pyrazolin-carbonsäuren Buchners, welche sich nach seinen und nach früheren Angaben von Curtius²⁾ bilden, wenn man aliphatische Diazo-Verbindungen auf ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren der Äthylenreihe einwirken läßt³⁾ oder sie mit monohalogen-substituierten gesättigten Säuren zusammenlegt. So soll z. B. entstehen aus Diazoessigester und Fumarsäureester: 3.4.5-Pyrazolin-tricarbonsäureester der Gleichung



gemäß.

Diazomethan soll in ganz analoger Weise reagieren⁴⁾.

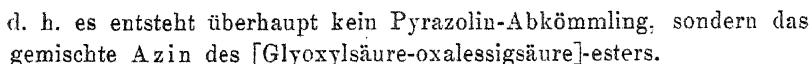
¹⁾ Wirsing, Inaug.-Diss., Kiel 1893; J. pr. [2] 50, 531, 538 [1894].

²⁾ Curtius, J. pr. [2] 39, 138 [1889]. ³⁾ Buchner, A. 273, 223 [1893].

⁴⁾ v. Pechmann, B. 27, 1890 [1894]; 28, 860 [1895].

Die erstgenannten Eigenschaften stehen in besonders schlechtem Einklang mit der relativ hohen Stabilität des fünfgliedrigen, heterocyclischen Mutterkörpers, so daß schon Buchner selbst (l. c. S. 220) dieser Anschauung Ausdruck verleiht durch die Worte:

Dieser letzte Schluß dürfte kein zwingender sein, da eine andere, neue Formulierung der Wechselwirkung zwischen aliphatischen Diazo-Verbindungen und Carbonsäuren der Äthylen-Reihe, die zu gleicher Zeit die Anschauungen über die Konstitution der Diazo-Verbindungen der Fettreihe modifiziert, »alle auffallenden Reaktionen« der »Pyrazolin-carbonsäuren« einwandfrei zu erklären vermag im Sinne der Gleichung:

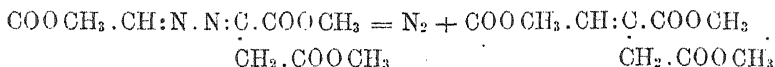

$$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:[\text{N.N}]:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5 = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5.$$

²⁾ Curtius, J. pr. [2] 39, 45 [1889]; 44, 164 [1891].

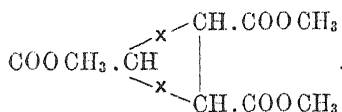
240*

»Diese Spaltung wird bei manchen Gliedern allerdings erst durch anhaltendes Kochen erreicht«¹⁾.

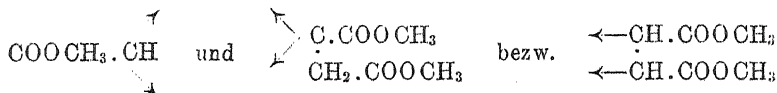
Betrachten wir von dieser gesicherten experimentellen Erkenntnis aus die Stickstoffabspaltung aus den »fünfgliedrigen Pyrazolin-carbonsäuren«, welche im Sinne Buchners ganz ohne Beispiel dasteht, so erhalten wir nun erst für sie eine befriedigende Erklärung: Wie bei den »Azinen«, so entweicht auch aus den »gemischten Azin-carbonsäuren« beim Erhitzen der Gesamt-Stickstoff. Dabei sollte, in völliger Übereinstimmung mit dem Benzalazin-Beispiel, Aconitsäure-ester entstehen:



Anstatt seiner erhält man das isomere Trimethylen-Derivat:

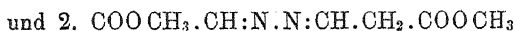
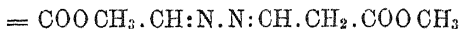
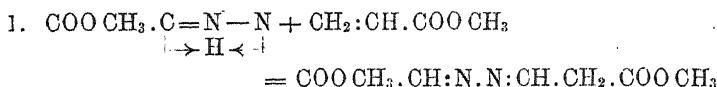


Das kann uns nicht in Erstaunen setzen, denn es müssen sich bei der pyrogenetischen Reaktion intermediär die zweiwertigen Spaltstücke:



bilden, die ohne theoretische Schwierigkeiten das gekennzeichnete Reaktionsendprodukt liefern werden.

Diese neue Anschauung findet eine weitere Stütze in der Buchnerschen Beobachtung²⁾, daß »die Additionsprodukte von (Diazoessigester mit) Acryl- und Itacon-säureester beim Schmelzen wechselnde Mengen ungesättigter Säureester liefern«, welche mit den gleichzeitig gebildeten Trimethylen-dicarbonsäureestern isomer sind. Von jenen wurde der Glutaconsäureester aus der zerlegten Acrylsäure-Diazoessigester-Kombination auch wirklich isoliert, dessen Bildung von Buchner »als Ausnahme von der Regel« bezeichnet worden ist. Sie wird nunmehr im Sinne der Gleichungen:

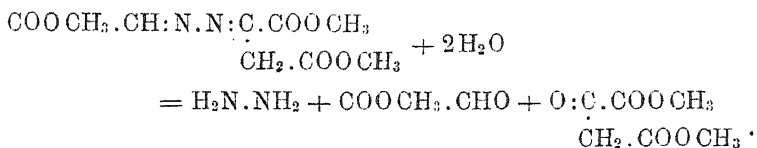


¹⁾ J. pr. [2] 44, 163 ff.

²⁾ Buchner, A. 273, 230 [1893].

nicht nur völlig verständlich, sondern sogar ein Postulat der neuen Bülow'schen Theorie.

Was ferner die leichte Abspaltbarkeit von Hydrazin aus den sogenannten »Pyrazolin-carbonsäuren« anbelangt, so bedarf sie von diesem Standpunkt aus gar keiner eingehenden Besprechung. Sagt doch Buchner selbst (l. c. S. 230): »Die Pyrazolincarbonsäuren erleiden beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren meist Aufspaltung des Ringes«, wobei unter Anwendung von Schwefelsäure sich das Hydrazinsulfat in Krystallen abscheidet. Er fährt dann fort: »Diese Reaktion erinnert vollständig an das Verhalten der Hydrazone gegenüber den gleichen Reagenzien«. Sie ist eben eine notwendige Folge der wahren Zusammensetzung jener Körper, der Formelgleichung gemäß:

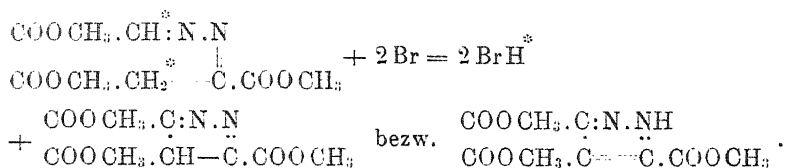


Wenn bis jetzt die durch die Reaktionsgleichung geforderten Ketocarbonsäuren noch nicht aufgefunden worden sind, so liegt das negative Ergebnis der diesbezüglichen Forschungen (l. c. S. 231 und 241) zum Teil an der Unbeständigkeit solcher Verbindungen gegen siedende Mineralsäuren, zum Teil aber auch wohl an dem Umstand, daß man an der Entstehung dieses Körpers nicht gedacht hat.

Ich komme jetzt zum letzten wichtigen Punkt, dem Verhalten der »Pyrazolin-carbonsäuren« gegen Oxydationsmittel. Wenn schon sie, wie bereits erwähnt (l. c. S. 229), in ihren übrigen Reaktionen »durchaus die Eigenschaften von Körpern der Fettreihe zeigen«, so »kommt die Anwesenheit eines Fünferinges (Buchners Angaben gemäß) demnach, wenn schon einzig, in dem leichten Übergang in Pyrazol-Derivate zum Ausdruck.«

Alle anderen Eigenschaften sind also nicht nur ohne Beweiskraft für die Ringnatur, sondern sogar dazu geeignet, die Diazoessigester-Kondensationsprodukte mit ungesättigten Säureestern der Äthylreihe den aliphatischen Verbindungen anzureihen. Bei meiner Formulierung des Additionsvorganges aber bedarf es der Annahme, daß sie nur deshalb in Pyrazol-Derivate übergehen können, weil ein Pyrazolinring bereits vorgebildet ist, nicht; denn auch hier muß durch Einwirkung von Brom in geeignetem Lösungsmittel (l. c. S. 228 und 234) das gemischte Azin unter Bromwasserstoff-Austritt und unter gleichzeitigem Ringschluß in einen Pyrazol-Abkömmling übergehen, ohne daß die neue

Reaktionsgleichung irgendwie gezwungen erscheint. Der Prozeß würde folgendermaßen verlaufen:



Von nun an werden denn wohl die Buchnerschen Formeln seiner Kondensationsprodukte aus Diazoessigester und Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung im Sinne der vorstehenden Abhandlung umzuwandeln sein.

494. Edmund O. von Lippmann: Über ein Vorkommen von Chitin.

(Eingegangen am 9. Dezember 1911.)

Auf der Oberfläche eines Gefäßes, das mit etwas verdünntem Ablaufsirup gefüllt in einer Zuckerfabrik mehrere Monate stehen geblieben war, fand sich nach dieser Zeit eine eigentümliche, dünne, weiße Haut vor, die durch ihre große Steifigkeit, ihre hohe Zähigkeit und ihre verfilzte Beschaffenheit Aufmerksamkeit erregte; man konnte sie von der Oberfläche in ganzen Stücken abheben, und diese durch Auskochen und Auskneten mit Wasser, in dem sie ganz unlöslich waren, fast vollkommen reinigen. Die so erhaltene Masse bildete, sorgfältig getrocknet, ein lichtgraues, amorphes Pulver, zersetzte sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines zugleich nach Säure und nach Caramel riechenden Dunstes, war auch unlöslich in Alkohol, Äther, Zuckerlösung, Alkali, Essigsäure und anderen verdünnten Säuren, ging aber beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure unschwer in Lösung, wobei sich alsbald ein kristallisierter Stoff abschied. Eine Probe von diesem, die mir unter Beschreibung seiner Herkunft zugesandt wurde, erwies sich als Glykosamin-chlorhydrat; durch Umkristallisieren gereinigt, mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und vorsichtig getrocknet, bildete die Substanz schöne, glänzende Krystalle von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_5, \text{HCl}$ (ber. 33.41% C, 16.47% Cl; gef. 33.32% C, 16.39% Cl), die sich leicht in Wasser lösten, kaum in Alkohol, gar nicht in Äther, und zeigte in 5-prozentiger, frisch dargestellter, wäß-

riger Lösung eine Drehung von $\alpha_D^{20} = +99.6^\circ$, die beim Stehen allmählich auf die konstante Rotation $\alpha_D^{20} = +72.8^\circ$ zurückging¹⁾.

Die ursprüngliche Masse war hiernach offenbar Chitin, dem nach Irvine²⁾ als wahrscheinlichste Formel $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$ zukommt, und das, mit starker Salzsäure gekocht oder längere Zeit bei 45° digeriert, gemäß der Gleichung $C_{30}H_{50}O_{19}N_4 + 4HCl + 3H_2O = 3C_2H_4O_2 + 4C_6H_{13}O_5N$, HCl in Essigsäure und salzsaures Glykosamin zerfällt. Bekanntlich ist Chitin im Pflanzenreiche, und besonders in sämtlichen Klassen der höheren und niederen Pilze weit, ja fast allgemein verbreitet³⁾, auch hat Browne es schon im Schaume gegorener Kolonial-Melassen vorgefunden (bis zu 10% der Trockensubstanz), und seine Entstehung der Vegetation einer Art Citromyces zugeschrieben⁴⁾. Die Frage, welcher Mikrobe es im vorliegenden Falle sein Dasein verdankte, ließ sich nicht weiter verfolgen, da von der unveränderten häutigen Masse, sowie vom Ablaufsirup nichts mehr zu erhalten war.

495. H. Thoms und F. Thümen: Über das Fagaramid, einen neuen stickstoffhaltigen Stoff aus der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1911.)

Unlängst hat der eine von uns (Thoms) in diesen Berichten⁵⁾ über die Konstitution des Xanthotoxins, eines aus den Früchten der westafrikanischen Rutacee *Fagara xanthoxyloides* Lam. gewonnenen Phenoläthers, Mitteilungen gemacht.

Auf die Untersuchung der dem hiesigen Institut in größerer Menge zur Verfügung stehenden und therapeutisch wichtigen Wurzelrinde der genannten Droge war nunmehr unser Augenmerk gerichtet.

¹⁾ Die ganz analogen Zahlen von Tanret und Sundwik siehe in meiner »Chemie der Zuckerarten«, 1904, S. 518.

²⁾ Soc. 95, 564.

³⁾ Die Literatur bis 1904 siehe »Chemie der Zuckerarten«, S. 780.

⁴⁾ »Louisiana Planter« 1905, S. 238; Am. 28, 453.

⁵⁾ B. 44, 3325 [1911].

H. Prieß¹⁾ hatte damit im Pharmazeutischen Institut bereits begonnen und einen gut krystallisierenden Stoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_6$ isoliert, welcher mit dem Namen Fagarol belegt wurde.

Wir wandten uns neuerdings besonders der Untersuchung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Wurzelrinde zu.

Im Jahre 1887 berichteten P. Giacosa und A. Monari in einer vorläufigen Mitteilung²⁾ über zwei Alkaloide, die sie aus der Fagara-Rinde — sie bezeichnen diese mit dem Synonym *Xanthoxylum senegalense*, Artar Root — dargestellt hatten.

Zwei Jahre später teilten P. Giacosa und M. Soave³⁾ das Ergebnis eingehender Untersuchungen des einen von ihnen gefundenen Alkaloides, das sie Artarin nannten, mit. Sie schreiben ihm die Formel $C_{21}H_{23}NO_4$ zu. Da das Artarin wesentliche Übereinstimmung mit dem Berberin, ($C_{20}H_{17}NO_4$), zeigte, so glaubten die genannten Autoren, daß in dem Artarin vielleicht ein Methyl-hydroberberin vorliege. Doch sind hierfür bisher keine Beweise erbracht worden. Das Berberin findet sich in mehreren Vertretern der Xanthoxyleen vor; auch das im Jahre 1826 von Chevalier und Pelletan⁴⁾ in *Xanthoxylum Clava Herculis* L. aufgefundene »Xanthopikrit« erwies sich nach den Arbeiten von Perrins⁵⁾ ebenfalls als identisch mit Berberin.

Neben den bereits von den italienischen Forschern erwähnten Alkaloiden konnten wir aus der Fagara-Wurzelrinde einen ausgezeichnet krystallisierenden, stickstoffhaltigen Stoff vom Schmp. 119—120° in verhältnismäßig guter Ausbeute isolieren.

Vielleicht haben Giacosa und Soava diesen Stoff ebenfalls in Händen gehabt. Sie erwähnen in der genannten Arbeit⁵⁾ nur kurz »una sostanza cristallizzata neutrale fondente verso i 120°«. Eine weitergehende Prüfung haben sie mit diesem Stoff indes nicht vorgenommen, ja, sie haben nicht einmal festgestellt, ob sie es mit einer stickstoffhaltigen Substanz zu tun hatten.

Der Stoff läßt sich aus der Droge durch Extraktion mit Benzol gewinnen. Er scheidet sich aus dem eingedampften Benzolextrakt auf Zusatz von Petroläther nach 2-stündigem Stehen ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol werden wohlausgebildete Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 119—120° bestehen bleibt. Aus 40 kg Droge ließen sich 30 g des reinen Stoffes gewinnen. Als empirische Formel wurde für ihn $C_{14}H_{17}NO_3$ ermittelt.

¹⁾ Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 21, 227 [1911]. ²⁾ G. 17, 362 [1887].

³⁾ G. 19, 330—333 und Pharm. Journ. 1890/91, 168.

⁴⁾ A. ch. [II] 34, 290.

⁵⁾ Pharm. Journ. Trans. [2] 4, 465 und Ann. Suppl. 2, 171.

⁶⁾ G. 19, 315.

0.1403 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 0.3603 g CO₂, 0.0923 g H₂O. — 0.1311 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 755.5 mm). — 0.1467 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₄H₁₇NO₃. Ber. C 67.98, H 6.93, N 5.67.
Gef. » 67.86, 67.95, 67.65, » 6.87, 7.15, 7.05, » 5.81, 5.79.

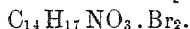
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannschen Apparat mit Phenol als Lösungsmittel ausgeführt.

0.2759 g Sbst., 13.44 g Phenol, 0.655° Erniedrigung. — 0.3759 g Sbst., 14.79 g Phenol, 0.765° Erniedrigung.

C₁₄H₁₇NO₃. Ber. M 247.15. Gef. M 225, 236.

Brom-Additionsprodukt.

Der Stoff bildet ein Dibromadditionsprodukt von der Formel



Zu 2 g Substanz, die in etwa 30 g Chloroform gelöst waren, trüfelte man unter Kühlung mit Eis eine 10 proz. Brom-Chloroform-Lösung, bis die gelbbraune Bromfarbe bestehen blieb. Hierzu waren ungefähr 16 g Lösung erforderlich. Kurz bevor alles Brom hinzugefügt war, schied sich der Brom-Körper in Form kleiner weißer Krystalle ab, die bei ca. 150° schmolzen. Beim Bromieren konnte die Entstehung von Bromwasserstoff nicht beobachtet werden.

Wir versuchten, das Brom-Produkt aus Alkohol umzukrystallisieren. Es zeigte sich aber, daß dadurch ein Teil des Broms wieder abgespalten wird. Es entstand deutlich Aldehydgeruch, jedenfalls hervorgerufen durch Oxydation des Alkohols durch abgespaltenes Brom.

Der Stoff, der beim Erkalten auskrystallisierte, schmolz unscharf zwischen 127—132°. Auch nach zweimaligem Umkrystallisieren ging der Schmelzpunkt nur bis auf 134—135° hinauf.

Eine Analyse dieses Brom-Produktes ließ sich mit der oben aufgestellten Formel in keinen Zusammenhang bringen:

0.1207 g Sbst.: 0.0651 g AgBr. — 0.1157 g Sbst.: 0.0624 g AgBr.

C₁₄H₁₇NO₃Br₂. Ber. Br 39.27. Gef. Br 22.95, 22.95.

Wir führten eine zweite Bromierung aus und krystallisierten das während der Bromierung bereits teilweise ausgeschiedene Brom-Produkt aber aus Benzol um, wodurch es intakt blieb und in feinen weißen Nadelchen mit dem Schmp. 154—155° erhalten wurde. Kurz vor dem Schmelzpunkt zersetzt sich der Stoff unter Braunfärbung.

Die Chloroform-Mutterlauge wurde langsam eingedunstet und der Rückstand ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert. Es resultierte dasselbe Brom-Produkt.

0.1801 g Sbst.: 0.1667 g AgBr. — 0.1635 g Sbst.: 0.1515 g AgBr.

$C_{11}H_{17}NO_3Br_2$. Ber. Br 39.27. Gef. Br 39.38, 39.43.

Hiernach liegt eine Dibrom-Verbindung vor.

Konstitutionserschließung des Stoffes $C_{14}H_{17}NO_3$.

Die Aufspaltung des Stoffes stieß zunächst auf Schwierigkeiten. Weder starke Salzsäure, noch Schwefelsäure, noch 50-prozentige Kalilauge veränderten ihn wesentlich. Im Bombenrohr verkohlte er beim Erhitzen mit Salzsäure fast vollständig, sobald mit der Temperatur über 130° hinausgegangen wurde, während unterhalb dieser Temperatur keinerlei nennenswerte Einwirkung stattfand.

Die vollkommene Aufspaltung gelang erst durch lange andauerndes Kochen mit 50-prozentiger alkoholischer Kalilauge. Dabei zerfiel der Stoff in ein leicht flüchtiges basisches Spaltprodukt und in eine Säure.

Den ersten Aufschluß über die Anordnung der Atomgruppen im Molekül des Stoffes ergab die Oxydation mit Permanganat.

Hierbei konnten als Oxydationsprodukte Piperonal und Piperonylsäure nachgewiesen werden.

Oxydation des Stoffes $C_{14}H_{17}NO_3$ mit Permanganat.

Diese führten wir nach dem von H. Leuchs¹⁾ bei der Oxydation des Brucins und Strychnins angewandten Verfahren mit Kaliumpermanganat in Aceton folgendermaßen aus:

6 g des stickstoffhaltigen Stoffes lösten wir in 150 g Aceton und setzten unter guter Kühlung mit Eis, so daß sich die Temperatur nur wenige Grade über 0° hielt, nach und nach kleine Portionen fein gepulverten Kaliumpermanganats hinzu, bis die Entfärbung nur noch ganz träge vorstatten ging. Hierzu waren innerhalb 3 Stunden ungefähr 8 g Kaliumpermanganat erforderlich.

Hierauf saugten wir den Manganschlam auf der Nutsche ab und wuschen mit Aceton nach. Die Acetonlösung hinterließ nach dem Verdampfen einen gelbgefärbten, schmierigen Rückstand, der den charakteristischen Geruch des Piperonals zeigte. Der Rückstand wurde zur Reinigung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Aus dem Destillat, das teilweise milchig überging, krystallisierte beim Abkühlen auf Eis ein rein weißer Körper in langen, feinen Nadeln aus, der nach dem Trocknen im Exsiccator den Schmp. 37° zeigte. Es war Piperonal. Eine Schmelzpunktsbestimmung der Mischung des Körpers mit reinem Piperonal gab keine Schmelzpunktsdepression.

0.1449 g Sbst.: 0.3406 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

$C_8H_6O_3$. Ber. C 63.98, H 4.03.

Gef. » 64.11, » 4.18.

¹⁾ B. 41, 1711 [1908].

Der Manganschlamm wurde mit heißem Wasser digeriert und mittels der Nutsche von der Flüssigkeit getrennt. Die klare, gelblich gefärbte Lösung lieferte nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure eine reichliche Fällung, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Stoff schmilzt bei 230° und erweist sich als Piperonylsäure. Den Schmelzpunkt fanden wir um 3° höher als in der Literatur angegeben. Eine Mischung der erhaltenen Säure mit Piperonylsäure gab keine Schmelzpunktsdepression.

0.1386 g Subst.: 0.2946 g CO₂, 0.0462 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.81, H 3.64.

Gef. » 57.97, » 3.73

Aufspaltung des Stoffes C₁₄H₁₇NO₃ durch 50-prozentige alkoholische Kalilauge.

10 g Kaliumhydroxyd wurden am Rückflußkühler mit 10 g Alkohol so lange erwärmt, bis völlige Lösung erfolgt war. Wir gaben sodann 2 g des stickstoffhaltigen Stoffes hinzu und kochten 6 Stunden lang am Rückflußkühler. Damit flüchtige, basische Produkte nicht verloren gingen, hatten wir den Rückflußkühler mittels eines Glasrohrs mit einem Peligotrohr verbunden, welches 20 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure enthielt. Es zeigte sich, daß letztere keinerlei basische Verbindungen aufgenommen hatte.

Aus dem Kolbenrückstand ließ sich aber mit Wasserdampf ein basischer Stoff übertreiben, der in vorgelegter Salzsäure aufgefangen wurde. Nach beendiger Destillation wurde die zurückbleibende alkalisch-wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf ein reichlicher Niederschlag entstand, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den scharfen Schmp. 242° zeigte. Dieser veränderte sich auch nicht nach dem Umkrystallisieren der Nadelchen aus Xylol oder 20-prozentiger Essigsäure.

0.1113 g Subst.: 0.2554 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

C₁₀H₈O₄. Ber. C 62.49, H 4.19.

Gef. » 62.58, » 4.22.

Nach vorstehender Bruttoformel und dem bei der Oxydation des Stoffes mit Permanganat im Molekül nachgewiesenen Piperonylrest zu schließen, wurde in der Verbindung C₁₀H₈O₄ die Methylenedioxyphenyl-acrylsäure (Piperonyl-acrylsäure) vermutet. Diese Vermutung erwies sich als zutreffend. Um einen Vergleich unserer Säure mit der Piperonyl-acrylsäure zu ermöglichen, stellten wir sie nach bekanntem Verfahren¹⁾ aus Piperonal und Malonsäure dar.

Ein Gemisch der so erhaltenen synthetischen Säure und der bei obigem Spaltungsvorgang erhaltenen zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

¹⁾ B. 31, 2608 [1898].

In der Literatur ist übrigens der Schmelzpunkt der Piperonyl-acrylsäure meist zu niedrig angegeben (238° und $232-234^{\circ}$)¹⁾. Wir fanden den Schmelzpunkt der synthetisch dargestellten Säure ebenfalls scharf bei 242° , was mit den Angaben von Piccinini²⁾ übereinstimmt. Außerdem ist die Piperonyl-acrylsäure nicht als »in Äther leicht löslich«³⁾ anzusprechen; sie ist in Äther ziemlich schwer löslich.

Durch die Identifizierung der bei der Spaltung des stickstoffhaltigen Stoffes $C_{14}H_{17}NO_3$ erhaltenen Säure mit der Piperonyl-acrylsäure war gleichzeitig Klarheit geschaffen bezüglich des Sitzes der Doppelbindung im Molekül des Stoffes.

Das in der Salzsäure aufgefangene basische Spaltprodukt wurde nach dem Abdampfen der Lösung als schwach gelblich gefärbtes, eigenartig riechendes, salzsaures Salz gewonnen. Es ließ sich durch kalten Alkohol in zwei Anteile zerlegen. Der hierbei zurückbleibende, rein weiße Stoff erwies sich als Ammoniumchlorid, das durch die Platinbestimmung des Ammoniumplatinchlorids identifiziert wurde.

0.0608 g Sbst.: 0.0269 g Pt.

$(NH_4)_2PtCl_6$. Ber. Pt 43.96. Gef. Pt 44.24.

Das von Alkohol aufgenommene Chlorhydrat der Base konnte nach der Reinigung in Form rein weißer, stark glänzender Schüppchen gewonnen werden, die sehr hygroskopisch sind.

Zur Schmelzpunktsbestimmung und Elementaranalyse mußte der Stoff sehr sorgfältig getrocknet werden. Der Schmelzpunkt des Hydrochlorids liegt bei $177-178^{\circ}$. Bei der Spaltung von 2 g der Verbindung $C_{14}H_{17}NO_3$ mittels 50-prozentiger alkoholischer Kalilauge waren

0.8 g Piperonyl-acrylsäure,

0.057 » Ammoniumchlorid und

0.28 » Hydrochlorid vom Schmp. $177-178^{\circ}$ einer Base erhalten worden.

Identifizierung des bei $177-178^{\circ}$ schmelzenden Hydrochlorids der Spaltbase.

0.1003 g Sbst.: 0.1608 g CO_2 , 0.0955 g H_2O . — 0.0556 g Sbst.: 6.1 ccm N (14° , 769 mm). — 0.0494 g Sbst.: 4.55 ccm $n_{10}^{20}NO_3Ag$.

$C_4H_{12}NCl$. Ber. C 43.81, H 11.04, N 12.79, Cl 32.36.

Gef. » 43.72, » 10.67, » 13.07, » 32.66.

¹⁾ B. 13, 757 [1880] und 31, 2608 [1898], sowie Soc. 59, 153.

²⁾ C. 75, I, 880 [1904].

³⁾ B. 13, 757 [1898].

Platinchloriddoppelsalz der Base. Es war sehr schwer — zumal bei so wenig Ausgangsmaterial — das Platinchloriddoppelsalz zu erhalten, da es in Alkohol wie in Wasser sehr leicht löslich ist. Erst nach 10-tägigem Stehen der alkoholischen Lösung in der Krystallisierschale hinterblieben goldgelbe Krystalle, die aber noch nicht völlig rein erschienen. Rings herum hatte sich ein rötlicher Ring angesetzt, welcher vorsichtig entfernt wurde. Die Krystalle wuschen wir mit einer Mischung von Alkohol und Äther.

Sie begannen bei 224—225° sich zu zersetzen, schmolzen dann bei ca. 230—232° und zersetzten sich unter starkem Aufblähen vollkommen.

0.0534 g Sbst.: 0.0186 g Pt.

$(C_4H_{12}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.09. Gef. Pt 34.83.

Auf Grund der Elementaranalyse des Hydrochlorids und der Platinbestimmung des Platinchlorid-Doppelsalzes mußte angenommen werden, daß in der erhaltenen Spaltbase eine Aminobase der Bruttoformel $C_4H_{11}N$ vorliegt.

Von den Aminen dieser Molekularformel wurden zunächst in Betracht gezogen das Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$, dann die 4 Butylamine, $NH_2(C_4H_9)$.

Das Diäthylamin, sowie das Tertiär-Butylamin schieden aus wegen der großen Differenzen der Schmelzpunkte ihrer salzsauren Salze im Vergleich zu dem der fraglichen Base.

Nach den Literaturangaben kam der Schmelzpunkt des Isobutylamin-Hydrochlorids (160°)¹⁾ dem des Hydrochlorids der abgespaltenen Base (177—178°) am nächsten.

Einen weiteren Hinweis auf diesen Stoff gab das oben erwähnte eigentümliche Verhalten der Platinverbindung, das in der Literatur genau ebenso angegeben wird.

Aus einem von der Firma C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogenen Isobutylamin wurde das Hydrochlorid hergestellt, und da zeigte es sich, daß der Schmelzpunkt des sorgsam getrockneten, hygroskopischen Präparates nicht, wie in der Literatur angegeben, bei 160°, sondern bei 177—178° liegt.

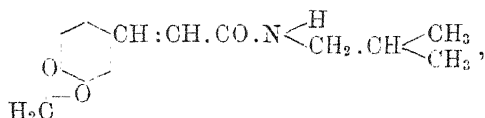
Die Vermutung, daß in dem fraglichen Chlorid das Isobutylamin-Hydrochlorid verlag, gewann so an Wahrscheinlichkeit, und tatsächlich zeigte eine Mischung beider keine Schmelzpunktsdepression.

Zu erwähnen ist noch, daß wir das Isobutylamin-Hydrochlorid auch bei einer speziell hierzu angestellten zweiten Oxydation des stickstoffhaltigen Stoffes durch Kaliumpermanganat erhalten haben. Es war uns beim ersten Versuch, den wir nur mit 2 g Substanz angestellt hatten, entgangen.

¹⁾ Beilstein I, 1132.

Wir erhielten das Hydrochlorid aus dem wäßrigen Auszug des Manganschlammes, nachdem wir die Piperonylsäure durch Schwefelsäure ausgefällt und die wieder alkalisch gemachte Lösung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen hatten. Das Hydrochlorid des Isobutylamins fand sich dann in der vorgelegten Salzsäure.

Auf Grund der nach vorstehend beschriebenem Verfahren erhaltenen Spaltprodukte kann man schließen, daß in dem Stoff $C_{14}H_{17}NO_3$ das Isobutylamid der Piperonyl-acrylsäure,



vorliegt. Diese Annahme konnte durch die Synthese bestätigt werden.

Synthese des Piperonyl-acrylsäure-isobutylamids.

Diese glückte im Anschluß an eine Mitteilung von R. Stoermer¹⁾ über die Darstellung des Piperonyl-acrylsäureamids.

Hiernach wurde folgendermaßen verfahren:

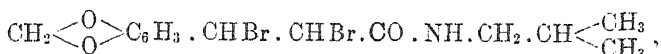
1.9 g Piperonyl-acrylsäure und 2 g Phosphorpentachlorid übergießt man mit ca. 100 cem absolutem Äther und erwärmt die Mischung 3 Stunden lang auf dem Wasserbade. Es hinterblieb ein nicht unerheblicher Rückstand. Nach dem Filtrieren der ätherischen Lösung gab man 4.4 g Isobutylamin hinzu. Es schied sich augenblicklich als weißer Niederschlag das Hydrochlorid des Isobutylamins (Schmp. 177—178°) ab. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages wurde die ätherische Lösung verdampft. Es hinterblieb eine gelbliche, halbweiche Masse, die nach völligem Erkalten erstarrte. Um hieraus noch vorhandenes Chlorid zu entfernen, zog man die Masse einige Male mit warmem Wasser aus, worin sie unlöslich war.

Nach verschiedenen Versuchen erwies sich Auskochen mit Benzin als geeignetes Reinigungsmittel.

Aus der filtrierten, klaren Benzinlösung krystallisierten beim Erkalten rein weiße, seidenglänzende Nadeln aus. Sie schmelzen bei 119—120°; eine Mischung mit dem aus der Droge isolierten Stoff ebenfalls bei 119—120°.

¹⁾ B. 44, 660 [1911].

War die Identität beider hierdurch bereits erwiesen, so wurde zur weiteren Sicherstellung der Identität auch noch das Brom-Additionsprodukt der synthetischen Verbindung:



hergestellt. Dies geschah in der gleichen Weise wie die Darstellung der Brom-Verbindung des natürlichen Stoffes.

Aus Benzol umkrystallisiert resultierten kleine Nadeln. Der Stoff schmilzt bei 154—155°, nachdem er bei ca. 152° sich zu zersetzen beginnt. Er verhält sich also wie die Brom-Verbindung des natürlichen Stoffes. Eine Mischung beider gibt keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse des synthetischen Stoffes.

0.1542 g Sbst.: 0.3887 g CO₂, 0.0941 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₄H₁₇NO₃. Ber. C 67.98, H 6.93, N 5.67.

Gef. » 67.86, » 6.84, » 5.80.

Analyse des bromierten Stoffes.

0.1465 g Sbst.: 0.1356 g AgBr.

C₁₄H₁₇NO₃Br₂. Ber. Br 39.27. Gef. Br 39.38.

Nachdem somit die Konstitution des Stoffes C₁₄H₁₇NO₃, welchem wir den Namen Fagaramid geben wollen, als eines Piperonyl-acrylsäure-isobutylamids sichergestellt war, findet auch das Verhalten seines Dibromids beim Behandeln mit heißem Alkohol, wobei Bromabspaltung beobachtet wurde, eine Erklärung. Diese Erscheinung steht nämlich mit den Beobachtungen von P. Hoering¹⁾ im Einklang. Hiernach reagiert das α-Bromatom des Piperonyl-acrylsäure-dibromids, sowie dessen Ester leicht mit Alkohol unter Ersatz des α-Bromatoms durch den Rest OC₂H₅. Sicherlich ebenso verhält sich das Dibromid des Piperonyl-acrylsäure-isobutylamids.

Die oben beschriebene Synthese hatte den Nachteil, daß auf 1 Mol. Säure 6 Mol. Amin genommen werden mußten, da das nebenher gebildete Phosphoroxychlorid und die Salzsäure sich nicht — auch nicht bei möglichstem Vakuum und niedrigster Temperatur im Wasserbade — ohne Schaden für das gebildete Säurechlorid entfernen ließen. Jedenfalls schlug ein dahin zielender Versuch fehl. Als nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum versucht wurde, das Phosphoroxychlorid bei niedriger Temperatur abzudestillieren, bräunte bzw. schwärzte sich der Rückstand, und es hinterblieb eine fast kohlige

¹⁾ B. 40, 2174 [1907].

Masse, aus welcher es zwar noch gelang, das Isobutylamid der Piperonylacrylsäure zu erhalten, aber in nur ganz geringer Ausbeute.

Bei der Kostbarkeit des Amins mußte auf eine ausgiebigere Methode Bedacht genommen werden, da auch die 3 Isomeren hergestellt werden sollten.

In guter Ausbeute wurde das Isobutylamid in folgender Weise erhalten. Zugrunde gelegt wurde das Thionyl-Verfahren von H. Meyer¹⁾ zur Darstellung des

Säurechlorids, $[\text{CH}_2 : \text{O}_2 :]^{3,4} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$.

3.8 g Piperonylacrylsäure übergieß man in einem Bombenrohre von ca. 35 cm Länge mit 16 g Thionylchlorid und erwärmte die Mischung im ruhig siedenden Wasserbade, nachdem das Rohr mit Korkstopfen und Steigrohr versehen war. Die Reaktion trat fast augenblicklich ein, und unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd und Salzsäure erfolgte innerhalb weniger Minuten Lösung. Nach dem Erkalten des Rohres krystallisierte das Säurechlorid in glänzenden gelblichen Nadeln aus. Das Rohr wurde an die Saugpumpe geschlossen und, soweit möglich, das überschüssige Thionylchlorid ohne Erwärmen abgesaugt. Als nichts mehr überging, erwärmte man das Rohr vorsichtig im Wasserbade. Das noch vorhandene Thionylchlorid begann mit heftigem Stoßen zu destillieren.

Im Rohr zurückgeblieben war das Chlorid der Piperonyl-acrylsäure in Gestalt einer gelblichen, teilweise rötlichen Masse, die ziemlich fest an der Glaswandung haftete.

Zur Darstellung des Piperonyl-acrylsäure-isobutylamids übergossen wir das Piperonyl-acrylsäurechlorid mit absolutem Äther und lockerten es mittels eines Glasstabes auf. Es ließ sich dann mit weiteren Mengen absoluten Äthers mühelos alles aus dem Rohre in einen Kolben spülen. Nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade ging alles bis auf einen winzigen Rest in Lösung.

Die Lösung versetzten wir nach dem Filtrieren mit 3 g Isobutylamin. Das Hydrochlorid des Isobutylamins fiel sofort als rein weißer Niederschlag aus und wurde abfiltriert. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbliche Masse, aus welcher durch Auskochen mit Benzin das Isobutylamid der Piperonyl-acrylsäure ohne weiteres Umkrystallisieren in reinem Zustande erhalten wurde. Schmp. 119–120°. Ausbeute 3 g.

Der Vorteil des vorstehend beschriebenen Darstellungsverfahrens gegenüber dem ersten besteht in der bedeutend kürzeren Zeitdauer,

¹⁾ M. 22, 109 [1901]. — M. 22, 415 [1901]. — 22, 777 [1901].

sodann ganz besonders darin, daß hier auf 1 Mol. Säure nur 2 Mol. Amin verbraucht werden.

Synthesen der drei isomeren Piperonyl-acrylsäure-butylamide.

In analoger Weise wurden nun auch die Synthesen der drei isomeren Piperonyl-acrylsäure-butylamide vorgenommen. In jedem Fall wurde wie oben zu dem Säurechlorid das betreffende Amin hinzugegeben, worauf sich das Hydrochlorid der Base ausschied und das Amid in Lösung blieb. Eine Ausnahme machte das Sekundär-Amid, welches sich zum Teil bereits aus der ätherischen Lösung zusammen mit dem Hydrochlorid der Base abschied.

Normalbutylamid der Piperonyl-acrylsäure,
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3,$

ließ sich wie das Isobutylamid durch Benzin resp. durch eine Mischung von Benzol und Petroläther gut reinigen. Die daraus erhaltenen Kristalle waren sehr feiner Struktur. Schmp. 85—86°. Ausbeute 60% der Theorie.

0.1446 g Sbst.: 0.3596 g CO_2 , 0.0918 g H_2O . — 0.1423 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 753 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Ber. C 67.98, H 6.93, N 5.67.

Gef. » 67.82, » 7.11, » 5.89.

Das Brom-Additionsprodukt des Normalbutylamids der Piperonyl-acrylsäure, $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CO}.\text{NH}.\text{(CH}_2)_3.\text{CH}_3$.

Die Verbindung wurde analog dem Bromadditionsprodukt des Isobutylamids gewonnen. Sie bildet, aus Benzol umkristallisiert, kleine, weiße Nädelchen vom Schmp. 134—135°. Beginnende Zersetzung bei 132°.

Sämtliche Bromkörper zeigten eine ganz auffallende Schmelzpunktsverschiebung, je nachdem die Heizflüssigkeit rasch oder langsam erwärmt wurde.

Durchweg trat kurz — etwa 2° — vor dem Schmelzpunkt Zersetzung ein, bei langsamem Erwärmen nur einige Grade früher. Übereinstimmende Daten wurden erzielt, wenn man die Heizflüssigkeit rasch erwärmte, event. bis auf 100° vorwärmte und dann erst die Capillare mit der Substanz hineinbrachte.

0.1677 g Sbst.: 5.2 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.1437 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 39.27, N 3.44.

Gef. » 39.55, » 3.56.

Sekundärbutylamid der Piperonylacrylsäure,
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{C}_2\text{H}_5,$

ist in Benzin sehr schwer löslich, so daß dieses Lösungsmittel nicht geeignet zum Reinigen ist. Auch in Benzol ist der Stoff bei weitem nicht so leicht löslich wie seine Isomeren.

Das reine Amid ist ferner sehr schwer löslich in Äther. Bei der Darstellung fiel es aus der ätherischen Lösung bereits mit dem Hydrochlorid der Base zum großen Teil aus. Um das Hydrochlorid davon zu trennen, haben wir den Niederschlag mit kaltem Wasser ausgelaugt. Das Hydrochlorid löste sich, während das Amid auf dem Filter zurückblieb. Es erwies sich als bereits ziemlich rein und ließ sich aus Alkohol in weißen Nadeln erhalten.

Schmp. 161—162°. Ausbeute: Aus 3.6 g Amin 4.5 g Amid.

0.1444 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0921 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 5.4 ccm N (22°, 753 mm).

C₁₄H₁₇NO₃. Ber. C 67.98, H 6.93, N 5.67.

Gef. » 68.08, » 7.11, » 5.87.

Das Brom-Additionsprodukt des Sekundärbutylamids der Piperonylacrylsäure, (CH₂O)₂C₆H₃.CHBr.CHBr.CO.NH.CH(CH₃).C₂H₅, wurde analog den vorigen erhalten. Es empfiehlt sich, den während der Bromierung ausgefallenen Teil für sich umzukrystallisieren.

Schmp. 164—165°. Beginnende Zersetzung bei 163°.

0.2378 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1603 g Sbst.: 0.1481 g AgBr.

C₁₄H₁₇NO₃Br₂. Ber. Br 39.27, N 3.44.

Gef. » 39.31, » 3.49.

Tertiärbutylamid der Piperonylacrylsäure,

(CH₂O)₂C₆H₃.CH:CH.CO.NH.C(CH₃)₃,

ist sehr schwer löslich in Benzin, leicht löslich in Alkohol, woraus das Rohprodukt umkrystallisiert wurde. Es hinterblieben stark lichtbrechende, hellgelblich gefärbte Prismen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren hellgelb gefärbt blieben. Zerrieben war der Stoff rein weiß. Schmp. 138—139°. Ausbeute: Aus 3.6 g Amin 5.2 g Amid.

0.1720 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1230 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₄H₁₇NO₃. Ber. C 67.88, H 6.93, N 5.67.

Gef. » 67.71, » 7.09, » 5.78.

Das Brom-Additionsprodukt des Tertiärbutylamids der Piperonylacrylsäure, (CH₂O)₂C₆H₃.CHBr.CHBr.CO.NH.C(CH₃)₃.

Analog erhalten wie die Bromprodukte der übrigen Isomeren. Es krystallisierte aus Benzol in feinen, weißen Nadelchen. Schmp. 182—183°. Beginnende Zersetzung bei 180°.

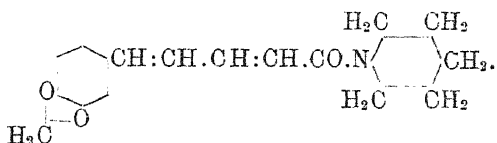
0.1702 g Sbst.: 5.2 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1608 g Sbst.: 0.1490 g AgBr.

C₁₄H₁₇NO₃Br₂. Ber. Br 39.27, N 3.44.

Gef. » 39.43, » 3.52.

Mit dem Piperonyl-acrylsäure-isobutylamid ist ein Vertreter der in der Natur bisher kaum vorgefundenen Gruppe der substituierten Säureamide ermittelt worden.

Als bekanntester Vertreter dieser Gruppe ist das Piperin, das Alkaloid von Piper nigrum und album, anzusehen:



Man pflegt das Piperin zu den Alkaloiden zu rechnen, obgleich seine Alkaloidnatur nicht nach jeder Richtung hin deutlich ausgeprägt ist. Es reagiert z. B. nicht alkalisch, bildet auch nur mit konzentrierten Mineralsäuren Salze; diese sind aber sehr unbeständig und werden bereits durch Wasser zerlegt.

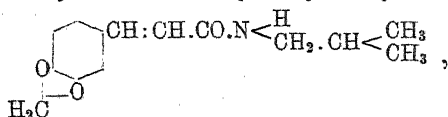
Das Piperonyl-acrylsäure-isobutylamid zeigt keinerlei basischen Charakter. Es gelingt nicht, irgendwelche Salze des Körpers herzustellen. Das einzige Charakteristikum, welches der Körper mit den Alkaloiden gemein hat, sind die sogen. »Alkaloidreaktionen«.

Die physiologische Prüfung der vier isomeren Piperonyl-acrylsäure-butylamide, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll, hat ergeben, daß das Piperonyl-acrylsäure-isobutylamid physiologisch zwar nicht unwirksam ist, daß aber die spezifische Wirkung der Droge anderen Bestandteilen derselben zuzuschreiben ist, deren Erforschung weiterer Arbeit vorbehalten bleibt.

Wir hoffen, demnächst über das Ergebnis der chemischen und physiologischen Untersuchung der übrigen stickstoffhaltigen Bestandteile der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam. berichten zu können.

Ergebnisse der Arbeit:

1. Aus der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam. ist von uns ein bei 119—120° schmelzender, stickstoffhaltiger Stoff isoliert worden. Er konnte als das Isobutylamid der Piperonyl-acrylsäure,



identifiziert werden. Wir geben ihm mit Rücksicht auf seinen Säureamidcharakter und sein Vorkommen in einer *Fagara*-Art den Namen *Fagaramid*.

2. Das *Fagaramid* zerfällt bei längerem Kochen mit 50-proz. alkoholischer Kalilauge in Isobutylamin und Piperonyl-acrylsäure.

3. Die Synthese des Fagaramids gelingt aus dem Piperonyl-acrylsäurechlorid und Isobutylamin in ätherischer Lösung. Zur Darstellung des Piperonyl-acrylsäurechlorids eignet sich am besten das »Thionylverfahren«.

4. Das Fagaramid zeigt wenig Übereinstimmung mit den Alkaloiden. Es vermag keinerlei Salze zu bilden und reagiert neutral. Das einzige Charakteristikum, das es mit den Alkaloiden gemein hat, sind »Alkaloidreaktionen«.

5. Die synthetische Darstellung der drei Isomeren des Fagaramids, des Normal-, Sekundär- und Tertiärbutylamids der Piperonylacrylsäure gelingt in analoger Weise, wie die des Isobutylamids.

6. Von allen 4 Butylamiden der Piperonylacrylsäure wurden die gut krystallisierenden Dibrom-Derivate dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben.

7. Die physiologische Wirkung der vier isomeren Butylamide der Piperonyl-acrylsäure ist die gleiche. Die Ergebnisse der physiologischen Untersuchungen weisen bei Kaltblütern auf eine narkotische Grundwirkung hin, die zum Teil als Krampfwirkung aufzufassen ist. Bei Warmblütern treten — wenigstens in kleineren Gaben — keinerlei ersichtliche Wirkungen auf. Die Untersuchungen stehen mit denen von Nebelthau¹⁾ über substituierte Säureamide in Einklang.

8. Bei folgenden drei Körpern sind die Literaturangaben der Schmelzpunkte richtigzustellen:

Piperonyl-acrylsäure 242° (anstatt 238°, bzw. 232°),

Isobutylamin-Hydrochlorid 177—178° (anstatt 160°),

Piperonylsäure 230° (anstatt 227.5—228°).

Die Piperonyl-acrylsäure ist ferner als »in Äther schwer löslich« zu bezeichnen.

496. Fritz Ullmann und Shrirang M. Sané: Untersuchungen über Dinitro-phenole.

(4. Mitteilung)²⁾.

[Mitteil. aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

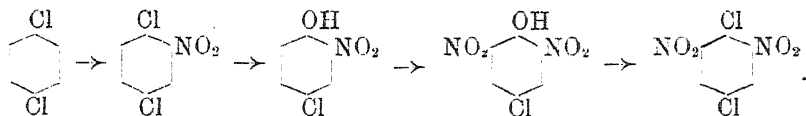
(Eingegangen am 13. Dezember 1911.)

Für *p*-Dichlor-benzol, das bei der technischen Herstellung von Chlorbenzol als unerwünschtes Nebenprodukt auftritt, fehlt bis jetzt eine geeignete Verwertung. Von seinen Derivaten hat das durch energische Nitrierung entstehende 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol ein gewisses Interesse, jedoch ist es schwierig von dem gleichzeitig entstehenden 2.5-Dichlor-1.4-dinitro-benzol zu trennen.

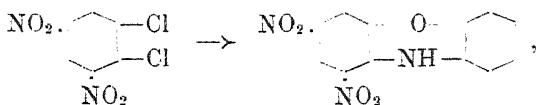
¹⁾ A. Pth., 36.

²⁾ Vorhergehende Mitteilungen B. 41, 1870, 3932, 3939 [1908].

Sehr leicht läßt sich dagegen obige Verbindung herstellen, wenn man von dem, aus 2,5-Dichlor-nitro-benzol erhältlichen 4-Chlor-2-nitro-phenol ausgeht und dieses weiter nitriert. Hierbei bildet sich ausschließlich 4-Chlor-2,6-dinitro-phenol, das durch Behandeln mit Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin nach der von F. Ullmann aufgefundenen Methode¹⁾ sehr glatt in 2,5-Dichlor-1,3-dinitro-benzol umgewandelt wird:

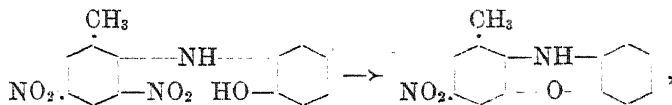


Aus dem 6-Chlor-2,4-dinitrophenol ließ sich nach der gleichen Methode das 5,6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol herstellen. Diese Verbindung liefert beim Behandeln mit *o*-Aminophenol das 2,4-Dinitrophenoxazin. Die Kondensation erfolgte unter Austritt von



Salzsäure, während bei allen bis jetzt untersuchten²⁾ ähnlichen Umsetzungen der Ringschluß stets unter Abspaltung von salpetriger Säure vor sich ging.

Auffallend ist ferner, daß sich das 2,4-Dinitro-6-methyl-2'-oxydiphenylamin, das aus 2-Chlor-3,5-dinitro-toluol entsteht, glatt in



2-Nitro-4-methyl-phenoxazin übergeht, während es bis jetzt nicht gelang, aus dem 2,4-Dinitro-*o*-oxydiphenylamin salpetrige Säure abzuspalten.

2,5-Dichlor-1,3-dinitro-benzol.

Vorstehende Verbindung läßt sich außerordentlich leicht aus dem 4-Chlor-2,6-dinitro-phenol nach folgender Vorschrift herstellen.

11 g Chlor-dinitro-phenol, 9,6 g *p*-Toluolsulfochlorid und 15 g Diäthylanilin werden 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und die dunkelbraune Schmelze mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich das Dichlor-dinitrobenzol als graue Krystallmasse ausscheidet. Zur Entfernung geringer Mengen von Toluolsulfosäureester des Chlor-dinitro-phenols wird das Rohprodukt mit kon-

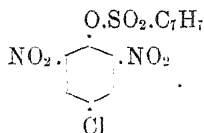
¹⁾ D. R.-P. Nr. 199318. ²⁾ A. 366, 80 [1909].

zentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, dann wird die Lösung auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Dichlor-dinitro-benzol abgesaugt, erst mit Wasser und dann mit Natriumacetatlösung gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Rohprodukt, 9 g, das sind 76% der Theorie, schmilzt bei 100°. Nach dem Umlösen aus Alkohol erhält man farblose Blättchen, die bei 105° (korr.) schmelzen und schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig löslich sind.

0.2696 g Sbst.: 0.3286 g AgCl.

$C_6H_2O_4N_2Cl_2$ (236.9). Ber. Cl 29.93. Gef. Cl 30.15.

Kondensiert man dagegen das Chlor-dinitro-phenol mit Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Sodalösung, so entsteht ausschließlich der *p*-Toluolsulfosäure-4-Chlor-2,6-dinitro-phenylester,



11 g Chlor-dinitro-phenol, 10 g *p*-Toluolsulfochlorid und 20 ccm Wasser werden auf dem Wasserbad unter intensivem Rühren erhitzt, in die Masse 6 g wasserfreie Soda in kleinen Anteilen innerhalb einer Stunde eingetragen und solange unter Ersatz des verdampften Wassers weiter erwärmt, bis der Geruch des Toluolsulfochlorides verschwunden ist. Aus der fein gepulverten Reaktionsmasse wird das unveränderte Chlor-dinitro-phenol (5 g) mit heißer, sehr verdünnter Sodalösung ausgezogen.

Der so erhaltene Ester (9.3 g, das sind 91% auf umgesetztes Chlor-dinitro-phenol berechnet) schmilzt bei 126° und ist für die weiteren Umsetzungen rein genug. Durch Umlösen aus Benzol oder Alkohol erhält man farblose, bei 127° (korr.) schmelzende Nadeln, die in der Siedehitze sehr leicht in Aceton, leicht in Benzol, gut in Alkohol, schwer in Äther und kaum in Ligroin löslich sind.

0.1512 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{13}H_9O_7N_2ClS$ (372.6). Ber. N 7.52. Gef. N 7.38.

4-Chlor-2,6-dinitro-anilin.

Leitet man in die unter Rückfluß siedende Lösung von 1.9 g Toluolsulfosäureester in 10 ccm Xylol Ammoniakgas ein und treibt nach beendigter Umsetzung das Xylol mit Dampf ab, so hinterbleibt Chlor-dinitro-anilin. Nach dem Umlösen aus Alkohol bildet es gelbe, bei 144° schmelzende Nadeln, die mit der von Körner¹⁾ hergestellten Substanz identisch sind. Die Ausbeute betrug 0.85 g, das sind 79% der Theorie.

¹⁾ J. 1875, 352.

0.1528 g Subst.: 24.4 ccm N (15°, 767 mm).

$C_6H_4O_4N_3Cl$ (217.5). Ber. N 19.32. Gef. N 19.11.

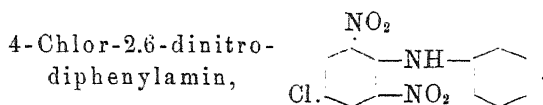
Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1.2 g Dichlor-dinitro-benzol mit 2 g einer 33-proz. Dimethylamin-Lösung auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit rot, und nach einstündigem Kochen scheidet sich das gebildete

4-Chlor-2.6-dinitro-dimethylanilin

in orangegelben Krystallen aus (1.1 g = 90% der Theorie). Das Produkt schmilzt bei 111° und dürfte identisch sein mit der Substanz, die Pinnow¹⁾ durch Nitrieren von *p*-Chlor-dimethylanilin hergestellt hat.

0.1498 g Subst.: 21.6 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_8O_4N_3Cl$ (245.5). Ber. N 17.12. Gef. N 16.89.



Beim Erhitzen unter Rückfluß von 1.9 g Toluolsulfosäure-chlor-dinitrophenylester mit 1.3 g Anilin und 10 ccm Alkohol färbt sich die Lösung rot, und beim Erkalten scheidet sich das Chlor-dinitro-diphenylamin (1 g) in orangegelben Nadeln aus. Sie schmelzen bei 130°, sind in der Siedehitze leicht in Benzol und Toluol, gut in Alkohol und schwer in Äther löslich.

0.3220 g Subst.: 0.1588 g AgCl. — 0.1660 g Subst.: 20.6 ccm N (19°, 738 mm).

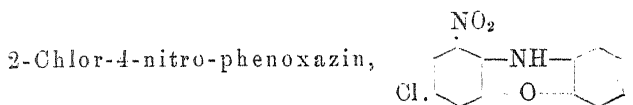
$C_{12}H_8O_4N_3Cl$ (293.5). Ber. Cl 12.08, N 14.32.

Gef. » 12.20, » 14.09.

Für die Gewinnung dieser Verbindung eignet sich auch das rohe, durch Nitrierung von 2.5-Dichlor-nitro-benzol dargestellte Dinitro-Produkt. Unter Benutzung der nachstehenden Versuchsbedingungen reagiert nur das 2.5-Dichlor-1.3-dinitro-benzol.

5.9 g rohes Dichlor-dinitro-benzol, 6 g krystallisiertes Natriumacetat, 3 g Anilin und 50 ccm Alkohol werden während einer Stunde unter Rückfluß erhitzt und die nach dem Erkalten sich ausscheidenden orangen Krystalle erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es entstanden 3.5 g Chlor-dinitro-diphenylamin, das sind 48.6% der Theorie.

¹⁾ B. 31, 2986 [1898].



Für die Herstellung dieser Verbindung kann sowohl der Toluol-sulfosäureester als auch rohes Dichlor-dinitro-benzol dienen. Die besten Ausbeuten liefert aber das reine Dichlor-Derivat.

1.2 g Dichlor-dinitro-benzol, 0.6 g *o*-Aminophenol, 2 g Natriumacetat werden unter Zusatz von Alkohol rückfließend erhitzt, wobei sich das Phenoxazin alsbald in violetten Nadeln (1.1 g, das sind 84 % der Theorie) ausscheidet. Es schmilzt gegen 192° und zersetzt sich bei 210°. In der Kochhitze wird es gut von Aceton und Eisessig, schwer von Benzol und sehr schwer von Alkohol mit roter Farbe gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure wird violett und alkoholische Natronlauge kornblumenblau gefärbt.

0.1527 g Sbst.: 0.3073 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₂H₇O₃N₂Cl (262.5). Ber. C 54.84, H 2.69, N 10.67.

Gef. » 54.88, » 3.25, » 10.40.

5.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol.

Diese Verbindung wurde durch Erwärmen von 22 g 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol mit 20 g Toluolsulfochlorid und 30 g Diäthylanilin nach der bei dem Isomeren ausführlich beschriebenen Methode hergestellt. Es wurden 19 g aus Alkohol umkrystallisierter Substanz erhalten, das sind 80 % der Theorie. Das Dichlor-dinitro-benzol krystallisiert in großen, sechsseitigen, gelblichen Tafeln, es schmilzt bei 56°, wird bei gewöhnlicher Temperatur leicht von Aceton, Benzol und Eisessig, schwer von Alkohol und kaum von Ligroin aufgenommen.

0.1940 g Sbst.: 0.2333 g AgCl.

C₆H₂O₄N₂Cl (236.9). Ber. Cl 29.93. Gef. Cl 29.76.

2-Chlor-4.6-dinitro-anilin.

Leitet man in die siedende alkoholische Lösung des Chlor-Derivates Ammoniak ein, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und alsbald scheidet sich das Chlor-dinitro-anilin in gelben Nadeln aus. Es schmilzt bei 157°, wird sehr leicht von Benzol und Aceton, schwer von Alkohol und nicht von Ligroin aufgenommen.

0.1758 g Sbst.: 29.3 ccm N (20°, 749 mm).

C₆H₄O₄N₂Cl (217.5). Ber. N 19.32. Gef. N 19.11.

Das unter Verwendung von Anilin gewonnene 2-Chlor-4.6-dinitro-diphenylamin bildet glänzende, irisierende, ziegelrote Kry-

stalle, die in der Hitze leicht von Benzol und Eisessig und schwer von Alkohol gelöst werden.

0.1978 g Sbst.: 24 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2Cl$ (293.5). Ber. N 14.32. Gef. 14.06.

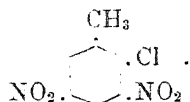
Erhitzt man dagegen 1.2 g Dichlor-dinitro-benzol in alkoholischer Lösung mit 0.8 g *o*-Aminophenol bei Gegenwart von 2.8 g Natriumnitrat, so scheidet sich nach einiger Zeit das 2.4-Dinitro-phenoazin (0.5 g) in violetten Nadeln aus. Es schmilzt bei 215° und erwies sich als völlig identisch mit der von Turpin¹⁾ aus Pikrylchlorid hergestellten Substanz.

0.2001 g Sbst.: 0.3862 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.1061 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{12}H_7O_5N_3$ (273.1). Ber. C 52.73, H 2.58, N 15.39.

Gef. » 52.64, » 2.89, » 14.95.

2-Chlor-3,5-dinitro-toluol,



20 g 3,5-Dinitro-*o*-kresol, 19 g Toluolsulfochlorid, 30 g Diäthylanilin werden 4 Stunden auf 85° erhitzt und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure das Reaktionsprodukt abgeschieden. Durch Behandeln mit Äther werden zuerst 6 g Toluolsulfosäureester des Dinitrokresols als unlösliches Krystallpulver abgetrennt und das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende rohe Chlor-dinitrotoluol mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Die schwefelsaure Lösung wird auf Eis gegossen, das Produkt mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Lauge die letzten Anteile von Dinitro-kresol entfernt. Das so gereinigte Chlor-dinitro-toluol (16 g) schmilzt bei 61° und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 63° (korr.). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur gut in Benzol und Äther, schwer in Alkohol und fast nicht in Ligroin.

0.1770 g Sbst.: 0.1181 g AgCl.

$C_7H_5O_4N_2Cl$ (216.5). Ber. Cl 16.38. Gef. Cl 16.50.

Nietzki und Rehe²⁾ haben durch direkte Nitrierung von *o*-Chlortoluol ein Dinitro-Derivat von obiger Formel hergestellt, das bei 45° schmelzen soll. Wir haben dieses Verfahren nachgearbeitet und aus der öligen Reaktionsmasse ein bei 45° schmelzendes Produkt isolieren können. Jedoch steigt der Schmelzpunkt nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol auf 63° und bleibt dann konstant. Er änderte sich auch nicht beim Vermischen mit unserer, aus Dinitro-*o*-

¹⁾ Soc. 59, 722 [1891]. ²⁾ B. 25, 3005 [1892].

kresol gewonnenen Substanz. Auch die beiden, durch Umsetzung mit Anilin entstehenden 6-Methyl-2,4-dinitro-diphenylamine erwiesen sich als völlig identisch.

Der bei der Herstellung von Chlor-dinitro-toluol als Nebenprodukt entstehende *p*-Toluolsulfosäure-3,5-dinitro-*o*-tolylester wird zweckmäßiger aus 6.6 g Dinitro-*o*-kresol, 7 g Toluolsulfochlorid, 15 ccm Wasser und 4 g Soda hergestellt. Das Rohprodukt (10 g) schmilzt bei 164°. Durch Umlösen aus Alkohol-Aceton erhält man farblose, bei 167° (korr.) schmelzende Nadeln, die leicht in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und sehr schwer in Äther löslich sind.

0.2006 g Stbst.: 13.6 ccm N (20°, 772 mm).

$C_{11}H_{12}O_7N_2S$ (352.2). Ber. N 7.95. Gef. N 8.01.

Da über die Konstitution dieser Substanz kein Zweifel bestehen kann, so muß der von Reverdin und Crépieux¹⁾ durch Nitrierung von Toluolsulfonsäure-*o*-tolylester hergestellten, bei 108–109° schmelzenden Dinitro-Verbindung eine andere Formel zukommen.

2-Nitro-4-methyl-phenoxazin.

Erwärmt man 2.2 g Chlor-dinitro-toluol, 1.4 g *o*-Aminophenol, 1.4 g Natriumacetat und 10 ccm Alkohol während 4 Stunden zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten das 2,4-Dinitro-6-methyl-2'-oxy-diphenylamin aus. Durch Umlösen aus Methylalkohol entstehen rotbraune, glänzende Tafeln, die bei 177° (korr.) schmelzen und in der Wärme gut in Toluol und Eisessig löslich sind.

0.1972 g Stbst.: 24.7 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_3$ (289.1). Ber. N 14.54. Gef. N 14.67.

Durch kurzes Erhitzen mit Alkohol und etwas verdünnter Natronlauge läßt sich das Diphenylamin-Derivat in Methyl-nitro-phenoxazin verwandeln. Es bildet braune, glänzende, bei 205° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Es ist schwer in Alkohol, gut in siedendem Toluol mit oranger Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot und alkoholische Natronlauge blauviolett gefärbt.

0.1956 g Stbst.: 0.4584 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1005 g Stbst.: 9.6 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{13}H_{10}O_3N_2$ (242.1). Ber. C 64.44, H 4.16, N 11.57.

Gef. » 63.93, » 4.33, » 11.36.

Sehr gut lassen sich auch die Ester der Dinitro-oxy-benzoesäuren in die entsprechenden Dinitro-chlor-benzoesäureester verwandeln.

¹⁾ B. 35, 1444 [1902].

3.5-Dinitro-2-chlor-benzoesäure-methylester.

Erwärmt man 2.4 g 3.5-Dinitro-salicylsäure-methylester mit 2 g Toluolsulfoclorid und 3.5 g Diäthylanilin während 4 Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der braunen Schmelze der Dinitro-chlor-benzoesäure-methylester auf Zusatz von verdünnter Salzsäure als ölige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse aus, die durch Umlösen aus Methylalkohol gereinigt wird. Es wurden 1.8 g (69 % der Theorie) an reinem, bei 88° schmelzendem, in Nadeln krystallisierendem Ester gewonnen, der sich als völlig identisch erwies mit der von Pergotti und Contardi¹⁾ dargestellten Substanz.

0.1742 g Sbst.: 0.0949 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ (260.5). Ber. Cl 13.61. Gef. Cl 13.48.

Der isomere 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure-methylester wurde aus dem Dinitro-*p*-oxy-benzoesäureester nach der gleichen Methode gewonnen. Das Rohprodukt (80 % der Theorie) schmolz bei 103° und nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 105°; es erwies sich als identisch mit der von Ullmann und Bielecki²⁾ beschriebenen Substanz.

0.1862 g Sbst.: 0.1029 g AgCl.

$C_8H_5O_6N_2Cl$ (260.5). Ber. Cl 13.61. Gef. Cl 13.67.

497. Felix Ehrlich: Über die Bildung von Fumarsäure durch Schimmelpilze.

[Aus dem Landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1911.)

Die Fumarsäure ist in den Säften vieler grüner Pflanzen und höherer Pilze häufig gefunden, als Stoffwechselprodukt von Mikroorganismen aber meines Wissens bisher nicht beobachtet worden.

Gelegentlich der Untersuchung der Abbauprodukte, die bei der Einwirkung von Mikroorganismen wie Hefen und Schimmelpilze auf Aminosäuren entstehen³⁾, konnte ich feststellen, daß ein weitverbreiteter Schimmelpilz, der *Rhizopus nigricans* (*Mucor stolonifer*), der besonders als ein Erreger der Fruchtfäule bekannt ist, unter geeigneten Bedingungen Fumarsäure in beträchtlichen Mengen produziert.

¹⁾ G. 32, 573 [1901] ²⁾ A. 366, 93 [1909].

³⁾ F. Ehrlich und K. A. Jacobsen, B. 44, 888 [1911].

Man gewinnt die Säure aus vier- bis achtwöchentlichen Kulturen des Pilzes auf natürlichen oder künstlich bereiteten Nährmedien, indem man die vom gebildeten Mycel abfiltrierte Lösung eindampft und nach dem Ansäuern mit Äther extrahiert. Aus dem ätherischen Auszug krystallisiert die Fumarsäure nach dem Verdunsten des Äthers direkt und läßt sich nach Umlösen aus Wasser leicht durch Schmelzpunkt, Analyse und Darstellung des charakteristischen Dimethylesters identifizieren. Die Ausbeuten an Fumarsäure schwanken indes bei den einzelnen Versuchen stark und sind, wie weitere eingehende Untersuchungen zeigten, in hohem Grade abhängig von der Zusammensetzung der Nährlösungen, auf denen man den Pilz wachsen läßt. Kultiviert man *Rhizopus nigricans* auf Pflanzenextrakten, wie z. B. Bierwürze, so erhält man gewöhnlich auch nach üppigem Wachstum nur geringe Mengen Fumarsäure. Dagegen gelingt es bei Züchtung des Schimmelpilzes auf Nährlösungen, die neben den üblichen Mineralsalzen Kohlehydrate und Stickstoffverbindungen in bestimmter Zusammensetzung enthalten, die Fumarsäure-Bildung derartig zu steigern, daß in einzelnen Versuchen (nach 6—8 Wochen) aus den betreffenden Lösungen auf 5—6 g gewachsener Trockensubstanz des Pilzes Mengen von 3—4 g Fumarsäure gewonnen wurden. Da anfangs gerade bei Darbietung gewisser Aminosäuren wie Glykokoll, Asparaginsäure, Tyrosin als einziger Stickstoffquelle besonders gute Ausbeuten zu erhalten waren, so konnte es zunächst scheinen, als ob die Fumarsäure ein Eiweiß-Stoffwechselprodukt des Schimmelpilzes darstellt. Der Ausfall einer großen Zahl von Versuchsreihen lehrte indes, daß das Auftreten der Säure in erster Linie von der Art der N-freien Kohlenstoffnahrung abhängt, die man dem Pilz zuweist. Grundbedingung für die Entstehung der Fumarsäure ist vor allem die Gegenwart überschüssiger Mengen von Glucose oder Fructose¹⁾, wobei es gleichgültig ist, welche Stickstoffquelle dem Pilz geboten ist, ob Aminosäuren, Pepton, Harnstoff usw., vorausgesetzt, daß der Pilz darauf gut gedeihen kann, und daß der Zusatz der Stickstoffsubstanz zur Erzielung eines guten Wachstums in genügenden Quantitäten erfolgt war. Sind neben Aminosäuren usw. nur geringe Mengen Zucker zugegen, so wird die Bildung der Fumarsäure durch den Schimmelpilz fast ganz zurückgedrängt. Es entsteht überhaupt keine Fumarsäure oder nur in Spuren, wenn man statt Zucker als Kohlenstoffquelle Glycerin²⁾ oder Äthylalkohol anwendet, oder wenn man den

¹⁾ Auf Saccharose-Lösungen vermag *Rhizopus nigricans* nicht zu wachsen, da er anscheinend keine Invertase besitzt.

²⁾ Die spurenweise Bildung von Fumarsäure auf Glycerin in einzelnen Versuchen erklärte sich daher, daß auch in solchen Lösungen stets glykogenhaltiges Pilzmycel entsteht, das Glucose in die Flüssigkeit entsendet.

Pilz auf Peptonlösungen allein ohne eine andere organische Nährsubstanz wachsen läßt. Von großem Einfluß auf die Menge der schließlich erhaltenen Fumarsäure erwies sich ferner die Zeitdauer der angestellten Kulturversuche. Bei längerem Wachstum des Pilzes wird nämlich auch die Fumarsäure angegriffen und weiter abgebaut, so daß unter Umständen auch bei Gegenwart von viel Kohlehydraten nur wenig krystallisierte Säure zu isolieren ist. Diesen Abbau scheinen einzelne Aminosäuren, wie z. B. Glutaminsäure, in besonderem Maße zu begünstigen. Durch eine Reihe von entsprechenden Vegetationsversuchen ließ sich tatsächlich auch nachweisen, daß *Rhizopus nigricans* auf Lösungen von Fumarsäure als einziger C- und Ammoniak oder Harnstoff als einziger N-Quelle gut gedeiht, und daß dabei ein erheblicher Verbrauch der Fumarsäure stattfindet, der auch eintritt, wenn der Lösung noch geringe Mengen Glucose oder Alkohol zugesetzt waren.

Als wesentlichstes Resultat dieser Untersuchungen scheint also hervorzugehen, daß die Fumarsäure ein Zwischenprodukt des Kohlehydrat-Abbaues darstellt, das im Stoffwechsel des Schimmelpilzes unter geeigneten Bedingungen weitergehende Veränderung und Verwertung erfährt. Chemisch bemerkenswert ist, daß hiermit zum ersten Male eine ungesättigte Verbindung als Produkt der Zuckerspaltung durch Mikroorganismen nachgewiesen ist. Die Fortsetzung der vorliegenden Untersuchungen, die auch in Hinsicht auf die Entstehung der Fumarsäure und ihr chemisch nahestehender Verbindungen wie der Äpfel- und Bernsteinsäure in den höheren Pflanzen Interesse bieten dürften, soll namentlich in der Richtung erfolgen, über welche Substanzen der Abbau von Glucose und Fructose zu Fumarsäure verläuft und ob auch andere Schimmelpilze einer ähnlichen Reaktion fähig sind.

Im Folgenden seien nur einzelne besonders charakteristische Versuchsergebnisse mitgeteilt. Über die näheren Bedingungen der Fumarsäure-Bildung durch *Rhizopus nigricans* werde ich mit K. A. Jacobsen an anderer Stelle berichten.

1. Eine sterilisierte Lösung, enthaltend 5 g Tyrosin, 125 g Invertzucker, 0,3 g Monokaliumphosphat, 0,3 g Dikaliumphosphat, 0,2 g Magnesiumsulfat und Spuren Natriumchlorid und Eisenchlorid in 2 l Wasser wurde in einem großen, mit Wattebausch verschlossenen Glaskolben mit einer Reinkultur von *Rhizopus nigricans* beimpft und anfangs bei 25°, später bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der Pilz begann bald üppig zu wachsen, und schon nach 2 Wochen war die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem dichten Haarfilz bedeckt, dessen lange Hyphen die Bildung der typischen schwarzen Sporen in reichem

Maße zeigten. Ein Teil des Mycels wuchs untergetaucht. Der Kolbeninhalt wurde dann hin und wieder zur Vermischung der Lösung umgeschüttelt. Nach Verlauf von 2 Monaten schien das Wachstum des Schimmelpilzes nicht mehr wesentlich fortzuschreiten. Die gelbliche Lösung wurde nunmehr durch ein gewogenes Filter von dem entstandenen Pilzmycel abfiltriert. Ihre Gesamtacidität entsprach 82 ccm $\frac{n}{1}$ -NaOH gegen Phenolphthalein. Im 2-dm-Rohr zeigte die Flüssigkeit eine Polarisation von -4.2° Sacch. Das auf dem Filter vollkommen ausgewaschene Pilzmycel wurde bei 105° getrocknet. Die trockne Pilzmasse wog 5.96 g und enthielt, nach Kjeldahl untersucht, 0.1565 g Stickstoff. Die gesammelten Filtrate wurden auf dem Wasserbad eingedampft, der erhaltene braune Sirup mit dem mehrfachen Volumen Alkohol verrührt und aus der abfiltrierten alkoholischen Lösung der Alkohol verdunstet. Eine Abscheidung von Tyrosin ließ sich dabei nicht beobachten. Der schließlich gewonnene Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen, nach Zusatz von Natriumbicarbonat schwach alkalisch längere Zeit ausgeäthert und nach starkem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure erschöpfend mit Äther extrahiert. Die aus der sauren Flüssigkeit erhaltenen Ätherauszüge hinterließen beim Verdampfen eine gelbliche, mit wenig Sirup durchsetzte, feste Krystallmasse (6.1 g). Sie wurde in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat heiß neutralisiert, filtriert und eingedampft. Aus dem Rückstand ließ sich mit Alkohol das Calciumsalz einer Säure auskochen. Es hinterblieb ein in Alkohol unlösliches Calciumsalz, das, mit Schwefelsäure zerlegt, bei der Extraktion mit Äther 2.6 g schön krystallisierte, fast reine Fumarsäure lieferte. Durch Umlösen aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurde die Substanz in feinen Nadeln analysenrein erhalten und bei 110° getrocknet.

0.1273 g Sbst.: 0.1938 g CO_2 , 0.0438 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.2041 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Ber. C 41.38, H 3.45.
Gef. » 41.52, 41.05, » 3.85, 3.79.

0.3248 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation gegen Phenolphthalein 55.9 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH. Ber. 56.0 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH.

Die Substanz begann oberhalb 200° zu sublimieren. Im offenen Capillarrohr schnell erhitzt, schmolz die Hauptmenge derselben gegen 294° unter Schäumen und Braunfärbung, im geschlossenen Röhrchen ¹⁾ bei 280° übereinstimmend mit einer Probe einer Kahl-

¹⁾ A. Michael (B. 28, 1631 [1895]) gibt den Schmelzpunkt der Fumarsäure im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt zu $286-287^\circ$ an.

baumschen Fumarsäure, die mit der Substanz vermischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigte.

Das in üblicher Weise hergestellte und bei 110° getrocknete Silbersalz der Säure verpufft leicht bei stärkerem Erhitzen und wurde daher zur Analyse in Salpetersäure gelöst.

0.3002 g Sbst.: 0.2604 g AgCl.

$C_4H_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 65.45. Gef. Ag 65.30.

Zur Darstellung des Dimethylesters wurde 1 g des trocknen Silbersalzes mit 8 ccm Jodmethyl verrieben. Nach längerer Zeit wurde von dem entstandenen Jodsilber nach Zusatz von absolutem Alkohol abfiltriert. Beim Verdampfen des Filtrats hinterblieb ein Öl, das krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse ergab beim Umkrystallisieren aus Alkohol die typischen Prismen des Fumarsäure-dimethylesters, die bei 101–102° schmolzen, während Anschütz¹⁾ den Schmelzpunkt dieser Substanz zu 102° angibt.

Aus dem wie oben beschrieben gewonnenen, in Alkohol löslichen Calciumsalz ließ sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern noch ca. 0.6 g *d-p*-Oxyphenyl-milchsäure isolieren, die bereits früher als Abbauprodukt des Tyrosins durch viele Schimmelpilze²⁾ beschrieben wurde. Aus wenig Wasser umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet, schmolz sie bei 169°, gab die Millonsche Reaktion und zeigte außer der Rechtsdrehung alle früher beobachteten Eigenschaften.

0.1192 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

$C_9H_{10}O_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. C 56.54, H 5.76.

Gef. » 56.99, » 5.91.

2. Parallel mit Versuch 1 wurde eine sterilisierte Lösung mit *Rhizopus nigricans* beimpft angesetzt, die außer genau derselben Menge Mineralsalzen und 5 g Tyrosin nur 25 g Invertzucker enthielt. Die Wachstumsdauer wurde ebenfalls auf 2 Monate ausgedehnt. Eine Bestimmung der Pilzmenge und des assimilierten Stickstoffs ließ sich bei diesem Versuch leider nicht ausführen, da das Mycel mit ausgeschiedenen Tyrosin-Krystallen stark durchsetzt war. Das Filtrat zeigte im 2-dm-Rohr keine Polarisation und war zuckerfrei. Die Gesamtacidität entsprach 12 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH gegen Phenolphthalein. Beim Eindampfen der Lösung wurden ca. 1.5 g Tyrosin zurückgewonnen. Aus der angesäuerten Flüssigkeit ließen sich mit Äther 1.1 g eines langsam krystallisierenden Sirups extrahieren. Die Krystalle gaben die Millonsche Reaktion und bestanden aus reiner *d-p*-Oxyphenyl-milch-

¹⁾ B. 12, 2282 [1879].

²⁾ F. Ehrlich und K. A. Jacobsen, B. 44, 891 [1911]. — *Rhizopus nigricans* gehört zu denjenigen Schimmelpilzen, die bei längerem Wachstum auf Aminosäuren die zuerst entstandene Oxyssäure weiter zu niedrigmolekularen Verbindungen abbauen, unter den aber, wie Kontrollversuche zeigten, Fumarsäure nicht nachzuweisen ist.

säure (0.3 g). Fumarsäure war auch nicht spurenweise nachweisbar.

3. Eine sterilisierte Lösung enthaltend 1 g Tyrosin, 0.15 g Monokaliumphosphat, 0.15 g Dikaliumphosphat, 0.2 g Magnesiumsulfat, sowie Spuren Kochsalz und Ferrichlorid in 1 l Wasser, zu der 10 ccm Alkohol gesetzt waren, wurde wie vorher mit dem Schimmelpilz geimpft. Die Wachstumsdauer betrug 5 Wochen. Der abfiltrierte, gewaschene und getrocknete Pilz wog 1.17 g und enthielt 0.0675 g Stickstoff. Die Gesamtacidität der Lösung entsprach 4 ccm $\frac{1}{1}$ -NaOH gegen Phenolphthalein. Der saure Ätherauszug der verdampften Flüssigkeit lieferte ca. 0.2 g krystallinischen Rückstand, in dem geringe Mengen *d-p*-Oxyphenyl-milchsäure, aber keine Fumarsäure nachzuweisen waren.

4. Zur Kultur angesetzt eine sterile Lösung von 5 g Glykokoll und 100 g Invertzucker in 1250 ccm Wasser, das dieselbe Menge Mineralsalze wie in Versuch 1 und 2 enthielt. Vegetationsdauer des Schimmelpilzes 2 Monate. Die schließlich erhaltene Flüssigkeit polarisierte im 2-dm-Rohr -6.4° Sacch. und zeigte eine Gesamtacidität entsprechend 92.5 ccm $\frac{1}{1}$ -NaOH gegen Phenolphthalein. Gewicht des geernteten trocknen Pilzmycels 5.8 g mit einem Gehalt von 0.1715 g Stickstoff. Aus der eingedampften Lösung wurden nach dem Ansäuern 4.8 g gelblicher Krystallmasse mit Äther extrahiert. Ausbente an reiner Fumarsäure 3.1 g bei 110° getrocknet.

0.1512 g Sbst.: 0.2302 g CO_2 , 0.0514 g H_2O .

$\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. » 41.52, » 3.80.

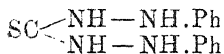
5. Eine gleich zusammengesetzte Lösung in 1250 ccm Wasser wie in Versuch 4 außer mit 5 g Glykokoll mit nur 20 g Invertzucker parallel angestellt. Wachstumsdauer 6 Wochen. Beim Abbrechen des Versuches zeigt die Flüssigkeit im 2-dm-Rohr -0.4° Sacch. und eine Gesamtacidität entsprechend 5.0 ccm $\frac{1}{1}$ -NaOH. Getrocknete Pilzernte 2.18 g mit 0.0899 g Stickstoff. Der saure Ätherextrakt liefert 0.3 g krystallinischen Sirup, in dem Fumarsäure nicht nachweisbar ist.

6. Eine genau mit Ammoniak neutralisierte Lösung von 2 g Fumarsäure in 200 ccm Wasser, die außerdem die üblichen mineralischen Nährsalze enthielt, wurde sterilisiert und mit *Rhizopus nigricans* geimpft. Der Pilz entwickelte sich anfangs ziemlich kräftig auf der Lösung, nach 6 Wochen ließ das Wachstum merklich nach. Es wurde 0.15 g trockenes Mycel mit 0.013 g Stickstoff geerntet. Die abfiltrierte Lösung reagierte deutlich alkalisch und enthielt noch Ammoniak. Aus der angesäuerten Flüssigkeit wurde durch erschöpfende Ätherextraktion nur 0.7 g Fumarsäure zurückgewonnen.

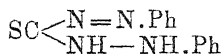
498. Eug. Bamberger: Über Cazeneuve's Diphenyl-carbo-diazon und das Diphenyl-carbazon.

(Eingegangen am 25. November 1911.)

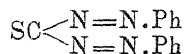
Den von E. Fischer¹⁾ entdeckten Phenylhydrazin-Abkömmlingen



Diphenylsulfocarbazid

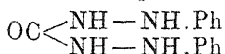


Diphenylsulfocarbazon

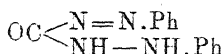


Diphenylsulfocarbodiazon

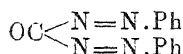
ist später von anderer Seite eine Reihe anscheinend analoger Sauerstoffverbindungen



*Diphenylcarbazid*²⁾



*Diphenylcarbazon*³⁾

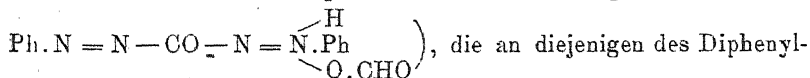


Diphenylcarbodiazon

hinzugefügt worden, deren letztes Glied Cazeneuve durch Oxydation von Diphenyl-carbazid oder Diphenyl-carbazon erhalten und als »Diphenyl-carbodiazon« beschrieben hat⁴⁾. Die Wahl des Namens läßt vermuten, daß der Entdecker die Entstehungsart und die Analogie mit Fischer-Besthorns Diphenyl-sulfo-carbodiazon für genügend hielt, um die Substanz ohne weitere Begründung als $\text{OC} \begin{array}{l} \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \\ \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \end{array}$ zu formulieren. War doch zu erwarten, daß ein durch Oxydation eines Hydrazo-Körpers dargestellter Stoff die dem letzteren entsprechende Azo-Verbindung sein würde.

Das »Diphenyl-carbodiazon« wird etwa folgendermaßen gekennzeichnet: farblose Krystalle, schmilzt nicht, zersetzt sich beim Erwärmen schon unter 100° lebhaft wie Diazonium-Verbindungen, löst sich nicht in Äther, dagegen in kochendem Wasser und wird durch alkoholische Alkalien zu dem (in Ätzlauge mit tieferer Farbe löslichen) Diphenyl-carbazon reduziert.

Gewisse Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-säure) verbinden sich mit ihm leicht zu äquimolekularen Additionsprodukten (z. B.



carbazids (z. B. $\text{Ph} \cdot \text{NH} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{Ph}$, $\text{H} \cdot \text{COOH}$)⁵⁾ erinnern. Brom erzeugt eine Verbindung $\text{Ph} \cdot \text{NBr} - \text{NBr} - \text{CO} - \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph}$, die unter der Einwirkung von alkoholischem Kali in Diphenyl-carbazon übergeht.

¹⁾ A. 190, 118 [1878]; E. Fischer und Besthorn, A. 212, 318, 321.

²⁾ Skinner und Ruhemann, B. 20, 3327 [1887]; Heller, A. 263, 273; Cazeneuve und Moreau, Bl. [3] 23, 51 [1900].

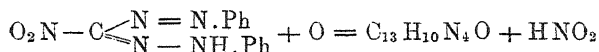
³⁾ Heller, A. 263, 274; Cazeneuve, Bl. [3] 23, 592 [1900].

⁴⁾ Bl. [3] 25, 375 [1901]. ⁵⁾ Cazeneuve, B. [3] 25, 450 [1901].

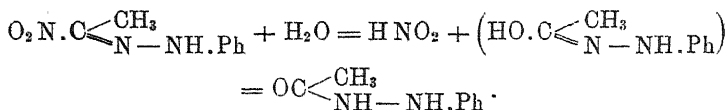
Ich habe die wesentlichen Eigenschaften des »Diphenyl-carbodiazons« hier mitgeteilt, um dem Leser den Vergleich mit einer Substanz zu ermöglichen, die ich mit Hrn. K. Blaskopf vor 18 Jahren aus Nitro-formazyl und Eisessig dargestellt, als Betain des Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyds bezeichnet und im August 1898 — also 3 Jahre vor Cazeneuves Publikation — auf der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Bern zum Gegenstand eines Vortrags gemacht habe. Der Inhalt desselben ist im Genfer Arch. Sc. phys. nat.¹⁾ in stark verkürzter Form wiedergegeben und im Chem. Zentralbl. des Jahres 1898²⁾ referiert. Hr. Cazeneuve hat diese Mitteilungen offenbar übersehen, sonst hätte er die Identität des »Diphenyl-carbodiazons« mit dem Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain und damit zugleich eine andere Formel des »Diphenyl-carbodiazons« in Erwägung gezogen.

Um die Beobachtungen Cazeneuves zu ergänzen und vor allem in anderer Beleuchtung darzustellen, seien die im hiesigen Laboratorium ermittelten, das Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain betreffenden Tatsachen kurz mitgeteilt:

Durch Erhitzen des roten Nitro-formazyls³⁾ mit Eisessig erhält man gemäß der Gleichung:



eine farblose Substanz, deren Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ sich auf Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen⁴⁾ gründet. Das für die Oxydation erforderliche Sauerstoffatom wird dem Nitro-formazyl selbst in Form von salpetriger Säure (bezw. Acetylnitrit oder Nitro-acetyl) entnommen, welche bei diesem Vorgang reduziert wird; daher die Entwicklung von Stickoxyd, daher auch die Erhöhung der Ausbeute, wenn man dem Eisessig von vornherein Amylnitrit zufügt. Die Reaktion entspricht ihrem Wesen nach der hydrolytischen Zerlegung der Aryl-azo-nitro-paraffine in salpetrige Säure und β -Acyl-phenylhydrazine⁵⁾:



¹⁾ [4] 6, 384 [1898].

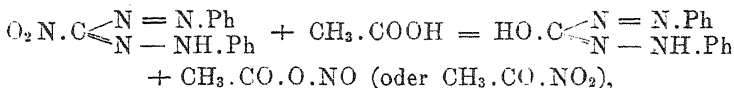
²⁾ II, 1050.

³⁾ Über Nitro-amino-oxy-mercapto-formazyl werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung berichten und dabei nochmals auf das Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain eingehender zurückkommen.

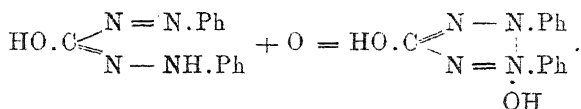
⁴⁾ Von Hrn. Blaskopf schon vor 18 Jahren ausgeführt.

⁵⁾ Bamberger, B. 31, 2626 [1898]. Die Beschreibung der Substanz ist im Einverständnis mit mir von den HHrn. O. Schmidt und H. Levin-

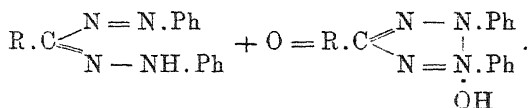
Man kann nämlich annehmen, daß das Nitro-formazyl zunächst hydrolytisch (bezw. acetolytisch) in Oxy-formazyl und salpetrige Säure (bezw. Acetylnitrit oder Nitroacetyl) zerfällt:



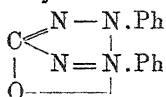
und daß die auf solche Weise in Freiheit gesetzte Nitroso- oder Nitro-Verbindung das Oxy-formazyl zu Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd oxydiert¹⁾:



Ein derartiger Vorgang wäre nichts grundsätzlich Neues; er hat sein Gegenstück in der von Pechmann entdeckten Umwandlung der Formazyle in Tetrazolium-Basen²⁾:



Das aus Nitro-formazyl und Eisessig entstehende Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd wird indes nicht als solches erhalten, da es freiwillig in sein betainartiges Anhydrid:



übergeht, eben jene Substanz $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$.

Die Bildung des Oxy-diphenyl-tetrazolium-betains erfolgt, wenn Nitro-formazyl mit Eisessig gekocht wird, bis die rote Farbe der Lösung stark abgeblaßt ist. Alsdann entfernt man den Eisessig und krystallisiert den Rückstand aus kochendem Wasser um oder reinigt ihn durch Lösen in Alkohol und Füllen mit Äther. Ein Zusatz von Amylnitrit zur Eisessiglösung steigert nicht nur die Ausbeute erheblich, sondern benimmt der Reaktion auch ihre (bisweilen empfindlichen) Launen.

stein in ihre (Züricher) Dissertationen (1898 bezw. 1901) aufgenommen worden. Genaueres findet man in den Dissertationen der HHrn. R. Padova (1903) und E. Ormerod (1905).

¹⁾ Die Reihenfolge der Einzelreaktionen kann auch — was im Prinzip auf dasselbe herauskommt — die umgekehrte sein, d. h. es kann erst Oxydation zum Tetrazoliumhydroxyd und dann Hydrolyse erfolgen.

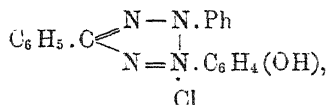
²⁾ v. Pechmann und Runge, B. 27, 323 und 2920 [1894].

Diese Reduktion entspricht wiederum dem Verhalten der Tetrazolium-Salze, die durch Schwefelammonium zu Formazylen desoxydiert werden.

Am bezeichnendsten für $C_{13}H_{10}N_4O$ ist sein Verhalten gegen gewisse Mineralsäuren und Salze. Ihnen gegenüber zeigt es den Charakter einer Base. Seine wäßrige, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung gibt mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Übermangansäure, Überchlorsäure Jodwasserstoffsäure, Wasserstofftrijodid, Bromwasser, Chloroplatinsäure, Chlorogoldsäure, Mercurichlorid und Salzsäure usw. farbige¹⁾ Niederschläge. Einzelne sind analysiert; die Zusammensetzung des Chlorids und Pikrats entspricht den Formeln $C_{13}H_{11}N_4OCl$ bezw. $(C_{13}H_{10}N_4O)_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, diejenige des Chloroplatinats und des Quecksilbersalzes den Formeln $(C_{13}H_{11}N_4O)_2PtCl_6$ bezw. $(C_{13}H_{11}N_4O)_2HgCl_4$.

Ähnliche Reaktionen zeigen die Tetrazoliumsalze²⁾; auch von ihnen ist angegeben, daß sie schwer lösliche, gelbe Jodide bilden.

Es erscheint auffallend und dem Verhalten der meisten Tetrazolium-Basen widersprechend, daß das Chlorhydrat von $C_{13}H_{10}N_4O$, von Hrn. Padova durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-alkoholische Lösung dargestellt, durch Wasser hydrolytisch zerlegt wird, also stark sauer reagiert. Als $C_{13}H_{10}N_4O$ aus kochender, mäßig konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert wurde, schossen beim Erkalten weiße Nadelchen an, die 8.21 % bezw. 8.32 % Chlor enthalten — für das Chlorhydrat von $C_{13}H_{10}N_4O$ berechnen sich 12.9 % — und sich als Gemisch von $C_{13}H_{10}N_4O$ und seinem salzsäuren Salz erwiesen; das Präparat war 24 Stunden im Vakuum-exsiccator aufbewahrt worden. Aber abgesehen davon, daß auch *p*-Monooxy-triphenyl-tetrazoliumchlorid,



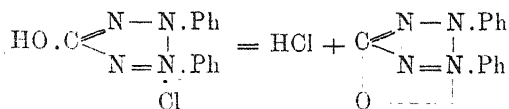
nach E. Wedekind durch Wasser (in der Hitze sogar weitgehend)³⁾ hydrolytisch gespalten wird, scheint mir diese Eigenschaft der Formel eines Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-Betains nicht zu widersprechen. Wie bereits angeführt, zeigen die Pechmannschen Tetrazolium-carbonsäuren ausgesprochene Neigung zur Betainbildung; es

¹⁾ Nur das Perchlorat ist farblos, das Jodid gelb. In den meisten Fällen wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte, bisweilen eine unmittelbar vorher bereitete, übersättigte, wäßrige Lösung von $C_{13}H_{10}N_4O$ benutzt

²⁾ Selbstredend auch Salze anderer Basen.

³⁾ Privatmitteilung von E. Wedekind, siehe B. 29, 1854 [1896].

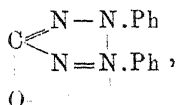
kann daher nicht überraschen, daß dieselbe Erscheinung auch im Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd zutage tritt — und zwar in solchem Grade, daß diese Verbindung auch ohne äußeren Anstoß die Elemente des Wassers verliert. Ich glaube, daß das Chlorid des Betains nur deshalb als Salz einer schwachen Base *erscheint*, weil die Dissoziation



ungemein leicht stattfindet — gerade so, wie das an sich stark basische Ammoniumhydroxyd lediglich wegen seines Zerfalls in Ammoniak und Wasser den Charakter einer Base von geringer Affinitätsgröße vortäuscht.

Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, ist das Produkt der Einwirkung von Eisessig auf Nitroformazyl, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$, trotz der sauren Reaktion seiner Salze unbedenklich als Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-Betain anzusprechen. Daß es beim trocknen Erhitzen nicht den Geruch des Azobenzols¹⁾ (wie so viele Tetrazolium-Salze), sondern den des Diphenyls entwickelt, spricht nicht dagegen, da Pechmann dieser Ausfallserscheinung auch bei notorischen Tetrazoliumsalzen begegnet ist²⁾.

Die anfangs erwähnten Eigenschaften des »Diphenyl-carbodi-azons«, $\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{N}=\text{N} \cdot \text{Ph} \\ \diagdown \text{N}=\text{N} \cdot \text{Ph} \end{array}$, und des Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betains,



stimmen so auffallend überein, daß ich bei der Lektüre von Caze-neuves Abhandlung an der Identität beider Stoffe nicht zweifelte und den unmittelbaren Vergleich unterlassen hätte, wären nicht folgende Unstimmigkeiten übrig geblieben:

1. Nach Caze-neuve zersetzt sich das Diphenyl-carbodi-azon schon unter 100° lebhaft wie Diazonium-Verbindungen (explosions-artig), während unser Betain bei dieser Temperatur unversehrt bleibt und erst bei 178° plötzlich und sehr scharf — ebenfalls ohne zu schmelzen — detoniert, so daß man statt von einem Zersetzungs-besser von einem Knallpunkt sprechen kann. Die Erscheinung ist

¹⁾ v. Pechmann und Runge, B. 27, 2922 [1894].

²⁾ loc. cit. S. 2925.

sehr von äußeren Umständen (Erhitzungsgeschwindigkeit, Weite des Röhrchens, Dichtigkeit der Krystalle usw.) abhängig, so daß sie um etliche Grade früher oder auch später eintreten kann. Bei 100° aber findet nicht die geringste Zersetzung statt; selbst eine 80 Minuten auf dieser Temperatur gehaltene Probe war äußerlich unverändert und detonierte¹⁾ genau wie das nicht erhitze Präparat bei 178°. Ist die Substanz zu einer Pastille zusammengepreßt, so explodiert sie auch durch Schlag.

Die Angabe Cazeneuves beruht vielleicht auf einem Schreib- oder Druckfehler.

2. Cazeneuve berichtet von der Fähigkeit des »Diphenyl-carbodiazons«, sich mit gesättigten Fettsäuren zu Verbindungen zu vereinigen, die er als Salze

(z. B. als $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \\ \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \\ \text{H} \quad \text{O}.\text{CHO} \end{matrix}$) formu-

liert, erwähnt aber nichts von dem viel näher liegenden Verhalten gegen einfache und komplexe Mineralsäuren, Sublimat, Kaliumtrijodid usw., durch das sich das »Diphenyl-carbodiazon« so bestimmt als verkappte Base zu erkennen gibt.

Um jeden Zweifel zu heben, habe ich das von meiner Assistentin Frl. Dr. Finkelstein nach Cazeneuves Vorschrift dargestellte Diphenyl-carbodiazon direkt mit dem Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betain verglichen und in jeder Beziehung völlige Übereinstimmung festgestellt.

Ich kehre zu der anfangs aufgeworfenen Konstitutionsfrage zurück. Ist die fragliche Verbindung Diphenyl-carbodiazon, was Cazeneuve für unzweifelhaft hält, oder ist sie das Betain des Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyds? Ich glaube, die Antwort bereits in den vorangehenden Ausführungen gegeben zu haben. Das chemische und auch physikalische Verhalten (Löslichkeit in warmem Wasser, Unlöslichkeit in Äther und Benzol) ist so, wie man es von einem »inneren« (betainartigen) Salz erwarten darf. Die Farblosigkeit ist mit dem Symbol einer Tetrazo-Verbindung $\text{OC} \begin{matrix} \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \\ \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \end{matrix}$ schlechterdings unvereinbar. Die in so großer Zahl bekannten »gemischten« Azo-Verbindungen sind meines Wissens ausnahmslos farbig:

¹⁾ Da das Schmelzröhrchen bei der Bestimmung häufig herausgeschleudert und Teile der Heizflüssigkeit verspritzt werden, beobachtet man hinter einem Glasfenster. Einmal wurde durch die Mitte des Bodens des Heizbechers ein kreisrundes Loch geschlagen.

$\text{Ph.N=N.CO.C}_6\text{H}_5$, Ph-N=N.CO.NH_2 , $\text{Ph.N=N.COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3.\text{N=N.CO.NH}_2$, Ph.N=N.CO.NH.Ph , $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N=N.CO.NH}_2$, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N=N.C(:NH).COOC}_2\text{H}_5$ usw. sind rot, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N=N.COOK}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N=N.C(:NH).COOC}_2\text{H}_5$ braun oder rotbraun, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N=N.COOK}$, Ph.N=N.COONa , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.N=N.COOK}$, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3.\text{N=N.COOK}$ gelb usw.¹⁾. Selbst die rein aliphatischen Azoverbindungen sind nach Thieles bekannten Untersuchungen schwach gelb.

Auch die große Beständigkeit gegen Mineralsäuren ist mit der Annahme einer gemischten Azo-Verbindung kaum zu vereinigen, entspricht dagegen den bei Tetrazolium-Salzen gemachten Erfahrungen²⁾. Hr. Ormerod erhitzte das Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betain zwei Stunden mit verdünnter Salzsäure auf 160°, ohne erhebliche Zersetzung feststellen zu können; ich wiederholte den Versuch mit rauchender Säure bei 120° (eine Stunde) und fand, daß der Rohrinhalt, nachdem die Salzsäure durch Eindampfen fast ganz entfernt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert war, aus kaum verändertem Betain³⁾ bestand.

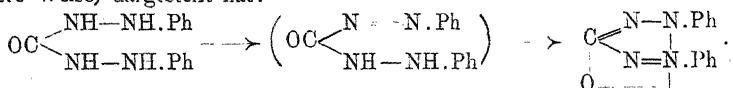
Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert (farblos) auf; die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibende Flüssigkeit scheidet unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen auf Zusatz gesättigter Natriumacetat-Lösung das Betain in weißen Nadeln wieder aus (Knallpunkt 178°)⁴⁾. —

¹⁾ Vergl. E. Fischer, A. 190, 127, 110. O. Widman, B. 28, 1925 [1895]. Hantzsch und Schultze, *ibid.* 2073; J. Thiele, *ibid.* 2599. Die äußerst zersetzliche und nicht rein isolierte Tribromphenylazocarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3.\text{N=N.COOH}$, wird von Widman (*loc. cit.* 1930) als »gelblich-weiß« bezeichnet. Wie mir Hr. Widman freundlichst mitteilt, ist die aus nicht allzu verdünnter Lösung ausgefallte Säure gelb.

²⁾ v. Pechmann und Runge, B. 27, 2922 [1894].

³⁾ Es enthielt etwas qualitativ nachgewiesenes, nicht ionisierbares Chlor, aber so wenig, daß weder der bei 178° liegende Knallpunkt noch die übrigen Eigenschaften verändert waren.

⁴⁾ Schließlich erwähne ich noch, daß Hr. Ormerod das Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-Betain auch durch Oxydation von Diphenyl-carbazid mit Amylnitrit oder mit acetonischem Kaliumpermanganat (übrigens noch auf andere Weise) dargestellt hat:



Das Verfahren ist demjenigen Cazeneuve's^{*)} ähnlich, der das Diphenyl-carbazid mit wäßrigem Silberacetat oxydierte. Alle diese Methoden sind brauchbar; zur Darstellung eignet sich besonders die Behandlung von Nitroformazyl mit Eisessig und Amylnitrit.

^{*)} Bl. [3] 25 375 [1901].

Ich nahm nicht eher Stellung zu Cazeneuves Arbeit, weil ich (durch einen Zufall) erst kürzlich — Ende Oktober 1911 — von derselben Kenntnis erhielt; meinen Schülern R. Padova und E. Ormerod, die in ihren 1902 bzw. 1905 erschienenen Dissertationen u. a. auch das Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betain behandelt haben, war die Abhandlung des französischen Forschers ebenfalls entgangen.

Zur Formel des Diphenyl-carbazons.

Dieser Körper ist zuerst von G. Heller¹⁾ durch Oxydation von Diphenyl-carbazid mit alkoholischem Kali und Luft erhalten, aber kaum untersucht worden; wegen der Analogie mit dem Diphenyl-sulfocarbazon von E. Fischer und Besthorn²⁾ gibt ihm der Entdecker die Formel $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdots \text{N} \cdot \text{Ph} \\ \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{Ph} \end{smallmatrix}$, die Cazeneuve³⁾ mit Recht übernimmt. Wie Hr. Ormerod im hiesigen Laboratorium und — unabhängig von ihm und auch viel eingehender — Cazeneuve³⁾ feststellte, sind die Salze des Diphenyl-carbazons durch besonders intensive Farbe ausgezeichnet.

Das Kaliumsalz bildet dunkelviolette Blättchen mit grüngoldigem Oberflächenschimmer; das Silbersalz ist blauviolett, das Cuprisalz violettrot, das Mercurisalz fast schwarz⁴⁾. Cazeneuve und Sisley⁵⁾ bezeichnen die Schwermetallsalze als »echte Farblacke« und heben hervor, daß das (freie) Diphenylcarbazon Wolle und Seide direkt anfärbt. Diesen Hinweis begleiten sie mit den Worten: »Das Diphenyl-carbazon ist ein gelbgefärbter Körper und außerdem ein Farbstoff, der an der tierischen Faser haftet. Er enthält das Chromophor der Azo-Körper und eine ganz besondere auxochrome Gruppe CO—NH, welche sich gegen die Faser ähnlich verhält wie z. B. Phenolgruppen. Diese CO—NH-Gruppe hat sauren Charakter (s. obige Metallsalze). Sie ist zum ersten Male in einem Farbstoff nachgewiesen. Das verdient bemerkt zu werden. Dank der CO—NH-Gruppe fixiert sich das Diphenyl-carbazon auf Seide und Wolle . . .«.

Ich glaube, daß man die färberischen Eigenschaften auch ohne die Annahme des Auxochroms CO—NH — und sogar besser — verstehen kann. Die Formel $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdots \text{N} \cdot \text{Ph} \\ \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{Ph} \end{smallmatrix}$ drückt zwar sämtliche Eigenschaften des Diphenyl-carbazons so befriedigend aus, daß ich so wenig wie Cazeneuve an ihr rütteln möchte. Insbesondere wird dies Symbol der Farbe gerecht, die die Verbindung an sich und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt (in letzterer löst sie sich carminrot). Ein C-Oxyformazyl, $\text{OH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \\ \text{N} - \text{NH} \cdot \text{Ph} \end{smallmatrix}$, sollte wohl tiefer

¹⁾ A. 263, 274. ²⁾ A. 212, 316. ³⁾ Bl. [3] 23 592, 701 [1900].

⁴⁾ Nach Cazeneuve blau. ⁵⁾ Bl. [3] 23, 769 [1900].

farbig in konzentrierter Schwefelsäure sein¹⁾; wenigstens lösen sich die mir bekannten Formazyl-Verbindungen darin dunkel violettrot, rotviolett, bläulich grün, grünstichig blau, grün, indigoblau etc. auf²⁾.

Indessen dürften die *Salze* des Diphenyl-carbazons von einem anderen Stammkörper abzuleiten sein. Ihre Farbintensität steht in keinem Verhältnis zu derjenigen der freien Verbindung. Auch wird diese — selbst wenn sie noch so fein verrieben ist — bei Zimmerwärme auffallend spärlich und langsam von verdünnter Ätzlauge aufgenommen. Beim Erhitzen erhält man freilich rasch eine klare, tief dunkelrote Lösung; sie wird aber beim Erkalten wieder ganz trüb; bei längerem Kochen bleibt sie auch nach dem Erkalten (fast) klar, scheint aber zersetzt zu werden. Cazeneuve³⁾ fand, daß die »wäßrige oder alkoholische Lösung des Kaliumsalzes sich ziemlich rasch bei einem kleinen Überschuß von Alkali verändert; die Nuance geht in Gelb über, und es entsteht Verschiedenes, u. a. auch Diphenyl-carbodiazon, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \\ \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \end{smallmatrix}$.« Völlige oder fast völlige Lösung bewirken Alkalien bei Zimmertemperatur erst bei vielstündigem Stehen — aber nicht ohne teilweise Zersetzung, wie die verhältnismäßig schwache Farbe der schließlich erzielten Lösung andeutet. Wenn man indes das Diphenyl-carbazon aus alkoholischer oder acetonischer Lösung durch Zusatz von Wasser in feinen Flocken ausfällt und Ätzlauge oder Ammoniak zu dieser Suspension hinzufügt, entsteht (zwar nicht sofort, aber) in wenigen Sekunden eine klare, tiefrote Lösung. Verwendet man statt Lauge oder Ammoniak Soda, so löst sich der Niederschlag nur teilweise, und die Flüssigkeit ist dementsprechend weniger stark farbig.

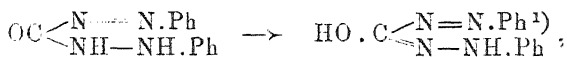
Eine sofortige klare und tief dunkelrote Lösung erhält man schon bei Zimmertemperatur, wenn man das Diphenyl-carbazon in Alkohol, Aceton etc. löst und mit wäßriger Ätzlauge versetzt. Derartige Lösungen bleiben auch beim Verdünnen mit Wasser klar und scheiden das Diphenyl-carbazon erst beim Ansäuern in hellorangegelben Krystallflocken ab.

¹⁾ Einzig das Methylformazyl ist in starrem Zustand orangegelb (Bamberger und J. Müller, B. 27, 154 [1894]; alle anderen haben stärkere Farbe.

²⁾ B. 24, 2795, 3264 [1891]; 25, 3202—3205, 3539 [1892]; 26, 2788, 2980 [1893]; 27, 148, 150, 154, 155, 158 [1904].

³⁾ Bl. [3] 23, 592 [1900].

Ich bin der Überzeugung, daß die Salzbildung von einer Umlagerung in C-Oxyformazyl (Formazyl-carbinol) begleitet ist:



und daß dieses es ist, das vermöge seiner enolischen Atomgruppe $\text{HO.C=N} \dots$ die Acidität bedingt und die tierische Faser anfärbt. Es ist bekannt, daß ein an und für sich neutraler Körper beim Färbeprozess zu einem sauren oder basischen tautomerisiert werden kann; ich erinnere an das farblose Tetramethyldiamino-benzhydrol $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{---C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \text{---} \langle \rangle \text{.N(CH}_3)_2$, das — unter Umlagerung in das Chinoid $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N(CH}_3)_2.\text{OH}$ — mit Säuren blaue Salze bildet und auch mit der Farbe dieser Salze auf die animalische Faser übergeht.

Versetzt man die tiefrote Lösung des Kaliumsalzes von Diphenyl-carbazon mit verdünnter Salzsäure (oder Essigsäure), so entsteht zuerst eine *violettrote* Trübung, die sich im Verlauf von 15—20 Sekunden zum orangegelben, krystallinischen Diphenyl-carbazon zusammenballt. Da hier Andeutungen für die vorübergehende Existenz des freien Formazyl-carbinols, $\text{HO.C} \begin{array}{c} \text{N} \text{=N.Ph} \\ \text{N} \text{---} \text{NH.Ph} \end{array}$, vorzuliegen schienen, wurde die eiskalte Lösung des Kaliumsalzes in einem Guß in Äther von -12° gegossen, der mit verdünnter Salzsäure von der gleichen Temperatur überschichtet war und sich in einem Scheidetrichter befand. Man schüttelte sofort durch, wobei die gleich auftretende, violettrote Emulsion verschwand, hob den sich dunkel orangerot färbenden Äther unmittelbar darauf ab und verdunstete ihn nach dem Trocknen möglichst schnell. Das hinterbleibende orangegelbe Diphenyl-carbazon war von einer violettroten Randzone umgeben, die sich mit dunkelvioletter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löste, während das erstere mit carminroter Farbe aufgenommen wird. Ob die violettrote Zone aus Formazyl-carbinol bestand, wage ich um so weniger zu behaupten, als öfter, wenn Lösungen des Diphenyl-carbazons auf Fließpapier verdunsteten oder feuchte Krystalle auf Ton gebracht werden, einzelne violettrote Flecken bemerkbar waren.

Beim Diphenyl-semicarbazid, $\text{OC} \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{NH.Ph} \\ \text{NH} \text{---} \text{NH.Ph} \end{array}$, fanden sich keine experimentellen Anhaltspunkte für die Vermutung, daß es sich zum Dihydro-formazyl-carbinol, $\text{HO.C} \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{NH.Ph} \\ \text{N} \text{---} \text{NH.Ph} \end{array}$, tautomerisieren könne.

¹⁾ Es steht selbstredend nichts im Wege, die Formel der Metallsalze mit Nebervalenzen zu verstehen: $\text{MeO.C} \begin{array}{c} \text{N} \text{=N---Ph} \\ \text{N} \text{---} \text{NH.Ph} \end{array}$.

Inwieweit durch die vorliegende Mitteilung auch die Grundlagen der von E. Fischer dem Diphenyl-sulfocarbazid, Diphenyl-sulfocarbazon und Diphenyl-sulfocarbodiazon¹⁾ zugeschriebenen Formeln erschüttert werden, gedenke ich in der ausführlicheren Abhandlung zu erörtern.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

499. W. Autenrieth: Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf alkalische Lösungen der Phenole.

[Aus der med. Abt. des Chem. Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Otto Hildebrand²⁾ nach Art der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode Phosphorsulfochlorid unter verschiedenen Bedingungen auf wäßrige alkalische Lösungen verschiedener Phenole einwirken lassen.

Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei verschiedene Produkte. Schüttelt man z. B. eine Lösung von Phenol (2–3 Mol.-Gew.) in überschüssiger 10-proz. Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid (1 Mol.-Gew.), ohne daß erwärmt wird, längere Zeit tüchtig durch, so verschwindet allmählich der charakteristische Geruch des Phosphorsulfochlorids, und es scheidet sich am Boden des Schüttelgefäßes ein farbloses, dickes Öl ab, das im wesentlichen aus Monophenoxyl-sulfophosphor-dichlorid, $S:P(O C_6H_5) Cl_2$, und Diphenoxyl-sulfophosphor-monochlorid, $S:P(O C_6H_5)_2 Cl$, besteht. Diese beiden Substanzen der Reaktion lassen sich durch Destillation unter vermindertem Drucke leicht und fast vollständig voneinander trennen, indem hierbei das »Dichlorid« als eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit übergeht, während das erheblich höher siedende, schön kristallisierende »Monochlorid« zurückbleibt und durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Läßt man aber Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heiße Lösung des Phenols in 10-, besser 20-proz. Natronlauge in der Weise einwirken, daß man das Gemisch noch für kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man fast ausschließlich Triphenyl-sulfophosphat, $S:P(OC_6H_5)_3$. Diese drei durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine wäßrig-alkalische Phenollösung leicht er-

¹⁾ S. die erste Fußnote der heutigen Mitteilung.

²⁾ B. 31, 1094 [1898]. — Vergl. auch Otto Hildebrand, »Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Phenole«, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1898.

hältlichen Substanzen hatten R. Anschütz und O. Emery¹⁾ auf einem anderen Wege schon früher dargestellt. Mit Hilfe des Monophenoxy-sulfophosphor-dichlorids, $S:P(O C_6H_5) Cl_2$, und des Diphenoxyl-sulfophosphor-monochlorids, $S:P(O C_6H_5)_2 Cl$, haben wir durch Einwirkung von konzentriertem wäßrigem Ammoniak, von primären und sekundären Aminbasen, von Phenylhydrazin, sowie von *o*-Phenylendiamin eine ganze Reihe von neuen Verbindungen darstellen können.

Vor kurzem hat nun Fritz Ephraim²⁾ verschiedene von den Substanzen, die in den oben erwähnten Abhandlungen sowie in der Hildebrandschen Dissertation bereits eingehend behandelt sind, unter anderer Bezeichnungsweise von neuem ausführlich beschrieben. Damit diejenigen Substanzen, die zweifelsohne unter einander identisch sind, in der chemischen Literatur, etwa wegen der verschiedenen Bezeichnungsweise, nicht als verschiedene chemische Individuen aufgeführt werden, sei an dieser Stelle auf deren Identität hingewiesen. — Die in Frage kommenden Verbindungen sind die folgenden:

1. Thiophosphorsäure-phenylester-dichlorid von Ephraim, Sdp. 133° bei 22 mm, ist identisch mit

Monophenoxy-sulfophosphor-dichlorid, $S:P(O C_6H_5) Cl_2$,
von Autenrieth und Hildebrand, Sdp. 132° bei 16 mm.

2. Thiophosphorsäure-phenylester-diamid von Ephraim, Schmp. 118°, ist identisch mit

Monophenoxy-sulfophosphor-diamid, $S:P(O C_6H_5)(NH_2)_2$,
von Autenrieth und Hildebrand, Schmp. 119°.

3. Sulfophosphorsäure-diphenylester-chlorid von Ephraim, Schmp. 68°, ist identisch mit

Diphenoxyl-sulfophosphor-monochlorid, $S:P(O C_6H_5)_2 Cl$,
von Autenrieth und Hildebrand, Schmp. 67°.

4. Amido-sulfophosphorsäure-diphenylester von Ephraim, Schmp. 112°, ist identisch mit

Diphenoxyl-sulfophosphor-monamid, $S:P(O C_6H_5)_2 NH_2$,
von Autenrieth und Hildebrand, Schmp. 115°.

¹⁾ A. 263, 105 [1889]. ²⁾ B. 44, 631, 3414 [1911].

500. Eug. Grandmougin: Über Salicylsäureazo-Farbstoffe.

(Eingegangen am 4. Dezember 1911.)

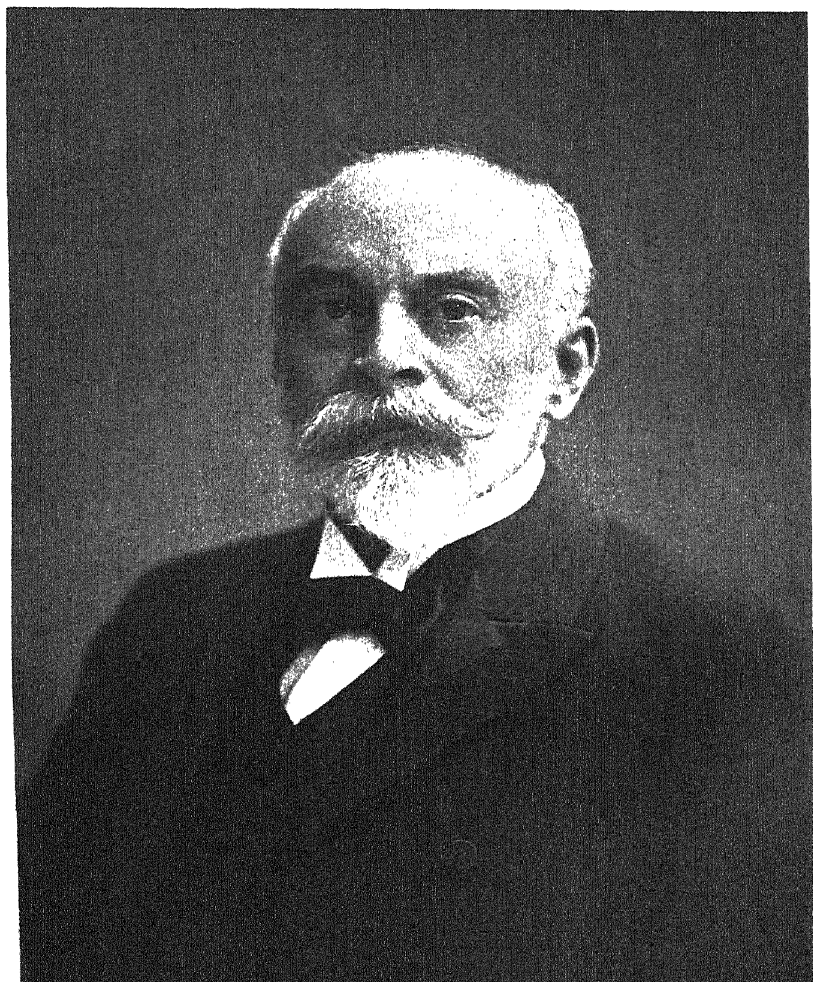
Vor einiger Zeit hat Hr. C. Bülow den Azokörper aus Acet-*p*-phenylen-diamin und Salicylsäure, sowie die durch Verseifen aus dieser Verbindung erhaltliche *p*-Amino-anilin-azo-salicylsäure beschrieben¹⁾. Beide Körper waren schon aus der Patentliteratur bekannt²⁾; die zweite Verbindung auch von R. Meldola durch Reduktion von *p*-Nitrobenzol-azo-salicylsäure mit Schwefelammonium dargestellt und qualitativ untersucht worden³⁾. Auf demselben Wege wie Hr. Bülow haben Hr. Guisan und ich bereits vor einigen Jahren die beiden erwähnten Körper erhalten, charakterisiert und analysiert⁴⁾, worauf nachträglich hingewiesen sei.

Mülhausen i. E., den 1. Dezember 1911.

¹⁾ B. 44, 605, 607 [1911].²⁾ D. R.-P. 42011, 46737; Friedlaender II, 444, 451.³⁾ Soc. 47, 667 [1885] (im Beilstein nicht verzeichnet!).⁴⁾ Rev. Gen. Mat. Col. 12, 131 [1908] (C. 1908, II, 310); s. auch J. Guisan, Dissertation, Zürich 1908.

Berichtigungen.

- Jahrg. 42, Heft 13, S. 2948, 54 mm v. o. lies: »220—222°« statt »185°«.
- » 44, » 12, » 2041, 92 mm v. o. lies: »111—112°« statt »75—76«.
- » 44, » 14, » 2933, 103 mm v. o. lies: »hatte« statt »habe«.
- » 44, » 14, » 2934, 95 mm v. o. lies: »noch« statt »nach«.
- » 44, » 14, » 2935, Tabelle I lies: »0.080« statt »0.80«.
- » 44, » 14, » 2935, Tabelle II lies: »pro Minute« statt »pro Stunde«.
- » 44, » 14, » 2938, 56 mm v. o. lies: »nach 2 1/4 Stdn.« statt »dann«.
- » 44, » 14, » 2939, 8 mm v. o. lies: »besteht« statt »bestehen«.
- » 44, » 14, » 2939, 20 mm v. o. lies: »Balance der Kohlensäure«
statt »Balance«.
- » 41, » 14, » 2941, 92 mm v. o. lies: »Zucker« statt »Zuckerester«.
- » 44, » 14, » 2942, 96 mm v. o. lies: »4a« statt »5«.



Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co., Berl.

J. H. Brühl.

JULIUS WILHELM BRÜHL.

Ein Mensch und Forscher eigener Art ist mit Julius Wilhelm Brühl dahingeshieden. Nicht leicht ist es, in engem Rahmen den Inhalt seines Lebens und Wirkens unter gerechter Verteilung von Licht und Schatten erschöpfend und allgemein verständlich darzustellen. Mögen daher die folgenden Zeilen, die gleichermaßen persönlicher Verehrung für den Verstorbenen, wie dem Streben nach objektiver Wahrheit entsprungen sind, nachsichtige Beurteilung finden. Zuvor aber sei herzlicher Dank allen denen gesagt, die freundlich durch wertvolle Mitteilungen verschiedenster Art dem Verfasser dieser Skizze seine Aufgabe erleichtert haben.

I.

Brühls Vorfahren lebten in Danzig, wanderten aber später nach Warschau aus und wurden russische Untertanen. Sein Vater, Ludwig, hatte sich aus kleinsten Verhältnissen durch Fleiß und Intelligenz zu einem der angesehensten und wohlhabendsten Industriellen des damaligen Warschau emporgearbeitet. Im Jahre 1849 verheiratete er sich mit Emma Bamberg, die einer deutsch-russischen Beamtenfamilie entstammte. Als erstes Kind dieser Ehe wurde Julius Wilhelm am 13. Februar 1850 zu Warschau geboren; später folgten zwei weitere Söhne und zwei Töchter.

Brühls Jugend scheint wenig sonnig gewesen zu sein. Schon mit neun Jahren mußte er samt seinem 1 1/2 Jahre jüngeren Bruder Aurel das Elternhaus verlassen und kam in die Herrnhuter Anstalt Gnadenberg in Schlesien. Dort erhielt er eine sehr sorgfältige, aber auch sehr strenge Erziehung, und seine Erinnerung an diese Zeit seines Lebens war nicht gerade freundlich. Ehe er die Anstalt vollständig durchlaufen hatte, verließ er sie im Jahre 1866, um auf Wunsch seines Vaters die Handelsschule in Berlin zu besuchen. Sein Vater war nämlich inzwischen schwer erkrankt und wünschte, daß sein ältester Sohn sobald als möglich sein Geschäft übernehme. Er

starb jedoch vor Ausführung dieses Planes bereits im September 1867, erst 46 Jahre alt, in Dresden, wohin die Familie einige Zeit zuvor übersiedelt war.

Julius empfand keine Neigung für den kaufmännischen Beruf, sondern fühlte sich mehr zu den Wissenschaften hingezogen, ohne indessen eine ausgesprochene Vorliebe für ein besonderes Fach zu besitzen. Sein Entschluß, zu studieren, erhielt erst durch den Rat seines Onkels Theodor Bamberg eine bestimmte Richtung, denn dieser interessierte sich als Zuckerfabrikant lebhaft für Chemie und empfahl seinem Neffen, sich diesem Fache zu widmen. Julius kannte zwar von dieser Wissenschaft nur eben den Namen, denn im Schulunterricht hatte er nicht das geringste von ihr gelernt, doch ging er gern auf den Vorschlag ein, und bald hatte ihn die neue Welt, die sich ihm auftat, so gefesselt, daß sie sein ganzes Leben erfüllte.

Am Polytechnikum zu Zürich begann Brühl im Frühjahr 1868 das Studium. Von seinen Lehrern zog ihn am meisten der damals schon hochbetagte Städeler an; auch von den in echtem Züricher-Dütsch gehaltenen Vorlesungen des originellen Geologen Escher von der Linth pflegte er noch in späteren Jahren gern zu erzählen. Unter seinen Studiengenossen schloß er sich besonders eng an Friedrich Curtius, den älteren Bruder von Theodor Curtius, an, der ihn später auch nach Berlin begleitete.

Bei Ausbruch des deutsch-französischen Krieges verließ Brühl Zürich und hielt sich zunächst bei seiner Mutter in Dresden auf; selber ins Feld zu ziehen, brauchte er nicht, da er noch russischer Staatsangehöriger war. Im Herbst 1870 ging er nach Berlin, hauptsächlich durch A. W. Hofmanns Ruf und dessen aufblühendes Institut angezogen. Neben chemischen betrieb er hier vor allem physikalische Studien, hörte z. B. mathematische Physik bei G. Quincke, und legte damit den Grund zu seiner ungewöhnlich gediegenen physikalischen Durchbildung. Sein rastloser Fleiß und seine hervorragende Begabung wurden von Hofmann rasch erkannt, und bald wurde er zu dessen eigenen Arbeiten herangezogen. Hierbei erwarb er sich in solchem Maße die Anerkennung seines Lehrers, daß dieser im Jahre 1872 die Berufung des damals 22-jährigen Jünglings an die eben begründete Universität Tokio vermitteln wollte. Indessen zog Brühl es vor, in Berlin zu bleiben, dessen reges wissenschaftliches Leben er inmitten eines größeren Kreises jüngerer Chemiker auf das angenehmste empfand. Döbner, Losanitsch, Pinner, Sell, Tiemann, Willgerodt u. a. gehörten damals zu seinen näheren Bekannten und Freunden. Bevor es zum normalen Abschluß seiner Studien in Berlin, zum Doktorexamen, kam, trat jedoch eine neue Versuchung an Brühl

heran. Landolt, damals Professor in Aachen, brauchte einen Assistenten, der ihm nicht nur in der Vorlesung und im Praktikum helfen, sondern auch imstande sein sollte, selber Vorlesungen zu halten. Auf seine Bitte, ihm einen für diese Stelle geeigneten jungen Chemiker zu empfehlen, nannte Hofmann sofort Brühl. Die verlockende Aussicht, Dozent an einer deutschen Hochschule zu werden, nicht zum wenigsten aber auch das lebenswürdige Wesen Landolts, bestimmten Brühl, seine Promotion zu verschieben und die angebotene Stellung anzunehmen.

Noch ehe ihn der Doktorhut schmückte, habilitierte sich Brühl 1873 in Aachen; auch konnte er nicht sofort jenem Mangel abhelfen, da ihn seine mannigfachen Pflichten so stark in Anspruch nahmen, daß er zu eigener wissenschaftlicher Tätigkeit nur schwer die nötige Zeit erübrigen konnte. Erst zwei Jahre später erlangte er in Göttingen die Doktorwürde auf Grund einer Dissertation mit dem Titel: »Die Konstitution der ganz substituierten Amido- und Phosphidosäuren und Darstellung substituerter α -Amido-propionsäuren.« Die Anregung zu dieser Arbeit brachte er von Berlin mit, wo er auch den ersten Teil schon experimentell bearbeitet hatte; ihr Abschluß erfolgte in Aachen.

Die Aachener Jahre sind in jeder Beziehung von entscheidender Bedeutung für Brühls ganzes Leben geworden. Hatte er sich bisher unter dem Einflusse Hofmanns mit Problemen der organischen Strukturchemie beschäftigt, so wurde er jetzt von Landolt angeregt, den Zusammenhang zwischen den physikalischen, namentlich den optischen, Eigenschaften und der Konstitution chemischer Verbindungen zu erforschen. Mit der ihm eigenen Energie nahm der junge Doktor diese so ganz anders geartete Aufgabe in Angriff und ging bald so in ihr auf, daß sie zum obersten Leitstern bei allen seinen späteren wissenschaftlichen Forschungen wurde. Reicher Erfolg lohnte seine Mühe, denn in kurzer Frist gelang es seiner methodischen Forschung und seinem Scharfblick, den gesetzmäßigen Einfluß, den mehrfache Bindungen auf die Molrefraktion ausüben, festzustellen und damit diejenige seiner Entdeckungen zu machen, die von allen die folgenreichste und praktisch wichtigste geblieben ist, so viele bedeutende ihr auch noch gefolgt sind.

Zweitens wandelte sich im Laufe dieser Jahre sein Verhältnis zu Landolt in eine Freundschaft um, die Brühl stets zu den schönsten Erwerbungen seines Lebens gezählt hat. »Nun ist also auch Landolt dahin«, schreibt er im März 1910. »Ich habe in ihm einen meiner ältesten und liebsten Freunde verloren. Unsere fast 40-jährige innige Freundschaft ist nie durch einen Mißton getrübt worden. Er war eine

echte Edelnatur, ein Gentleman von Kopf zu Fuß, wie ich in meinem Leben nur ganz vereinzelt angetroffen habe.« In der »Frankfurter Zeitung« hat er dem verstorbenen Freunde einen warmen Nachruf gewidmet; zu einem ausführlicheren Nekrolog, der in dieser Zeitschrift erscheinen sollte, reichte die Kraft des damals schon schwer Erkrankten nicht mehr aus.

Drittens endlich lernte Brühl in Landolts Hause die Frau kennen, die später 30 Jahre lang die Gefährtin seines Lebens war: Lili Bamberger, Tochter des Kommerzienrats Rudolf Bamberger zu Mainz und Nichte des bekannten Parlamentariers Ludwig Bamberger.

Jene Jahre waren für Brühl eine Zeit angestrengtester Tätigkeit, denn er war, wie sein Freund Ernst Greif berichtet, an Wochentagen wie an Feiertagen schon früh morgens im Laboratorium und verließ es abends kaum jemals vor 8 Uhr. Seine einzige Erholung bildeten die jeden Dienstag stattfindenden Musikaufführungen des Instrumentalvereins und die monatlichen Abonnementskonzerte. Hier kam er mit einigen gleichgestimmten Freunden zusammen, zu denen unter anderen der bekannte Physiker Winkelmann gehörte, der bis vor wenigen Jahren in Jena lehrte. Auch mit ihm blieb Brühl sein Leben lang eng befreundet. Eine kleine Änderung in der Lebensweise brachten nur die heißen Sommermonate, in denen sich die Freunde öfters zum Abendessen zusammenfanden und dann meist in angeregter Unterhaltung über wissenschaftliche oder politische Dinge zusammenblieben.

Im September 1879 trug Brühl auf der Naturforscher-Versammlung zu Baden-Baden die ersten Ergebnisse seiner optisch-chemischen Studien vor und erregte damit in den Kreisen der Fachgenossen lebhaftes Interesse. Man wurde auf den jungen, viel versprechenden Forscher aufmerksam, und noch im gleichen Jahre wurde er zur Vertretung des Professors der Chemie an das Polytechnikum zu Lemberg berufen. Schon im folgenden Jahre erhielt er, kaum 30-jährig, das Ordinariat endgültig. Darauf verlobte er sich im Herbst und führte zu Beginn des Jahres 1881 seine Braut heim.

Die Schwierigkeiten seiner Lemberger Stellung waren nicht gering, denn erstens bezog sich sein Lehrauftrag auf technische Chemie, ein Gebiet, das ihm bis dahin fern gelegen hatte, und zweitens mußte er seine Vorlesungen in polnischer Sprache halten. Allerdings beherrschte er die polnische Umgangssprache vollständig, aber er war nicht gewohnt, in dieser Sprache wissenschaftlich zu denken, und so fiel ihm der Vortrag in der fremden Sprache nicht leicht. Naturgemäß kostete unter diesen Umständen die Vorbereitung der Vor-

lesungen viel Zeit; dazu kamen die Anforderungen der sonstigen Lehrtätigkeit und der Verwaltung des Instituts, so daß wieder die Zeit für eigene Arbeit nur mit Mühe beschafft werden konnte. Und doch drängte es ihn, die in Aachen ausgeführten Untersuchungen, die erst zum Teil veröffentlicht waren, zu verarbeiten und nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen. So ist wohl sein Aufenthalt in Lemberg die arbeitsreichste Zeit seines Lebens gewesen, denn es wird von verschiedenen Seiten erzählt, daß er damals oft Nächte hindurch gearbeitet und den Schlaf durch Zigaretten und starken Kaffee verschuht habe.

Solcher Überanstrengung war aber sein zarter, zu Krankheiten neigender Körper auf die Dauer nicht gewachsen. Schon in Aachen war er einige Jahre zuvor an einem Magenleiden ernstlich erkrankt, doch war das Übel durch eine Kissinger Kur behoben worden. Jetzt aber trat ein schlimmeres Leiden auf; denn im Frühjahr 1882, in der Nacht, in der ihm das erste Kind, eine Tochter, geboren wurde, bekam er eine schwere Lungenblutung. Die Ärzte hatten anfangs wenig Hoffnung auf die Erhaltung seines Lebens, jedoch erholte er sich allmählich, mußte aber Lemberg mit seinem rauen Klima sofort und für immer verlassen.

Nach diesem jähen Zusammenbruch folgten Wanderjahre ohne eigentliche Tätigkeit, die zur Genesung des Kranken nötig waren, aber an die Geduld des lebhaften, an intensive wissenschaftliche Arbeit gewöhnten Mannes harte Anforderungen stellten. Zuerst ging das Ehepaar nach Mainz, verlebte den folgenden Winter in einem Sanatorium zu Falkenstein im Taunus, hielt sich während des Sommers in der Schweiz auf und begab sich endlich beim Herannahen des Winters 1883 nach dem Süden, zunächst nach Nervi. Hier hatten die Eltern das Unglück, ihr Töchterchen, das bald nach ihrer Ankunft erkrankt war, zu verlieren. Brühl hat diesen Verlust auf das tiefste empfunden und nie ganz verschmerzt. Nervi wurde bald darauf verlassen und mit San Remo vertauscht. Der Aufenthalt dort tat dem Kranken so gut, daß er im Jahre 1884 nach Deutschland zurückkehren konnte. Seine Lemberger Professur legte er jetzt nieder, denn er hatte die Absicht, nach Heidelberg zu ziehen. Da jedoch der berühmte Kliniker Kußmaul das Klima von Freiburg im Breisgau für zuträglicher erklärte, wandte er sich dorthin.

In Freiburg verlebte Brühl verhältnismäßig glückliche Jahre. Seine Gesundheit besserte sich mehr und mehr, und wenn er auch die Tätigkeit im Laboratorium noch sehr beschränken mußte, so konnte er doch wieder in ausgedehntem Maße am Schreibtisch arbeiten. Mehrere umfangreiche Abhandlungen über optisch- und ther-

misch-chemische Fragen, die er in jener Zeit veröffentlichte, geben davon Zeugnis.

Im Jahre 1887 vollzog sich in Heidelberg eine Veränderung, die in Brühl den alten Plan, sich dort niederzulassen, wieder wachrief. Bernthsen, der in Heidelberg als Extraordinarius für Chemie gewirkt und ein Privatlaboratorium geleitet hatte, trat in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik ein. Brühls Wunsch, die entstandene Lücke auszufüllen und in den Lehrkörper der Ruperto-Carola aufgenommen zu werden, fand bei Bunsen, ebenso wie bei Kopp und Quincke, die seine Leistungen hoch schätzten, günstigste Aufnahme, und so konnte Brühl, nachdem die nötigen Verhandlungen erledigt waren, im Frühjahr 1888 als Honorarprofessor nach Heidelberg übersiedeln, wo er bis an sein Lebensende bleiben sollte.

Völlig gekräftigt und von frischem Mut erfüllt, entfaltete Brühl in den nächsten Jahren eine äußerst rege und vielseitige Tätigkeit. Neben seinen Vorlesungen, die abwechselnd die anorganische und die organische Chemie betrafen, unterrichtete er im Laboratorium, das er von Bernthsen übernommen hatte, und arbeitete selber wieder experimentell. In erster Linie galten auch jetzt seine Untersuchungen der weiteren Ausbildung der »Spektrochemie«¹⁾, d. h. der Lehre von den Beziehungen zwischen dem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und der Konstitution chemischer Verbindungen. Nach der theoretischen Seite hin wurde die neue Arbeitsmethode namentlich durch eingehende Untersuchungen über die zweckmäßigsten Ausdrücke für die spezifische und molekulare Refraktion und Dispersion erweitert und vertieft. Daneben aber suchte Brühl eifrig den praktischen Nutzen der Spektrochemie für den Strukturchemiker, namentlich auf dem Gebiete der Terpenchemie, nachzuweisen, und begann nach einer Zusammenstellung und Besprechung des bereits vorhandenen Materials mit eigenen Forschungen über diese Körper. Deutlich spiegelt sich Brühls eifrige experimentelle Tätigkeit zu jener Zeit auch in einer Reihe von Notizen, in denen er praktische Laboratoriumsapparate und andere Hilfsmittel beschreibt. Über den optischen Untersuchungen wurde aber auch die weitere Verfolgung thermochemischer Zusammenhänge nicht vergessen, und gelegentliche Streifzüge in das Gebiet der reinen Chemie fehlen auch nicht im Gesamtbild von Brühls damaliger Tätigkeit.

¹⁾ Mit dieser von ihm geprägten Bezeichnung wollte Brühl ausdrücken, »daß die durch das Spektrum der verschiedenen Körper gewonnenen Einblicke Aufschluß über die Chemie dieser Körper (also ihre Konstitution usw.) gewähren.« Der Name umfaßt, wie man sieht, theoretisch ein viel weiteres Gebiet, als Brühl in der Praxis darunter verstanden hat.

Eine besondere Arbeitslast brachte ihm das Jahr 1889, denn im Frühjahr trat Bunsen in den Ruhestand, und Brühl mußte im Sommersemester den fehlenden Ordinarius vertreten, sich dabei aber gleichzeitig an den Vorbereitungen für die Naturforscher-Versammlung beteiligen, die im Herbst des gleichen Jahres in Heidelberg tagte. Erwähnt sei, daß ihm bei diesen mannigfachen Aufgaben als Assistent Nernst helfend zur Seite stand.

Auch im Schoße seiner Familie wurde Brühl Freude beschert, denn zu Beginn des Jahres 1891 wurde ihm sein einziger Sohn geboren, der für ihn stets der Gegenstand zärtlichster Fürsorge blieb.

Doch die Sonne des Glücks hat in Brühls Leben nie lange geschienen. Nach den kurzen Jahren befriedigender Gesundheit und hoffnungsvoller Tätigkeit wurde er im Jahre 1892 abermals von einer schweren Magenblutung heimgesucht, und wieder bestand Gefahr für sein Leben. Zwar ging das Leiden verhältnismäßig rasch vorüber, aber seine Gesundheit blieb erschüttert, und da Enttäuschungen und Mißhelligkeiten in seinem Beruf und in seiner Stellung hinzukamen, stellte er in jenem Jahre seine Vorlesungen für immer ein und war fortan nur noch im Laboratorium tätig. Mitbestimmend mag dabei auch gewesen sein, daß er nach Neigung und Begabung mehr zum Forscher als zum Lehrer berufen war.

Seine Schaffenskraft blieb auch unter diesen erschwerenden Umständen zunächst unvermindert, denn bis zum Jahre 1898 erschienen die breit angelegten Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs, stereochemisch-spektrische Versuche, die interessanten Arbeiten über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds, scharfsinnige Erörterungen über das Benzol-Problem und anderes mehr. Auch seine Studien über Tautomerie begannen in jener Zeit, denn die grundlegende Arbeit über das optische Verhalten tautomerer Verbindungen ist 1894 erschienen.

Im Jahre 1898 erkrankte Brühl von neuem und fühlte nicht mehr die Kraft in sich, sein Institut zu leiten. Er zog sich daher zurück, verzichtete aber noch nicht völlig auf eigene praktische Tätigkeit, sondern richtete sich ein kleines Laboratorium in seinem Hause ein, in dem er mit einigen Assistenten noch bis zum Jahre 1904 gearbeitet hat.

Die neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bilden, wenn man von den schweren Krankheitsperioden seiner letzten Jahre absieht, wohl die trübste Zeit in Brühls Leben. So wenig er für seine Person eitel war, so tief schmerzte es ihn, daß seine wissenschaftlichen Leistungen nicht die Anerkennung fanden, die er glaubte erwarten zu dürfen, und die Art seiner Forschertätigkeit selbst unter seinen nächsten Kollegen nicht voll gewürdigt, ja mitunter direkt verkannt wurde. Seine Gefühle sind verständlich, und in seinen Klagen, die er Freunden

gegenüber aussprach, liegt zweifellos ein berechtigter Kern. Aber sein Geschick war kein außergewöhnliches, denn er teilte es mit so manchem Vorgänger, der gleich ihm von der großen Heerstraße abgelenkt war, ohne das Glück zu haben, auf seinem einsamen Wege gleich auf Entdeckungen von solcher Tragweite zu stoßen, daß das Neue und Fremde sofort zum Allbekannten und von allen Anerkannten werden mußte. Als Brühl mit seinen optischen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie begann, beherrschte die reine Strukturchemie samt ihrem jüngsten Sprößling, der Stereochemie, zumal in Deutschland unbedingt das allgemeine Interesse, und die eben erstarkende physikalische Chemie wandte sich in erster Linie den Problemen zu, die mit der neuen Theorie der Lösungen im Zusammenhang standen. Auch im günstigsten Falle mußte daher Brühl darauf gefaßt sein, daß die von ihm gefundenen optisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten und die von ihm entwickelten Ideen nur langsam in weiteren Kreisen Boden gewinnen würden.

Leider trat dazu eine Hemmung, an der er selber nicht frei von Schuld war. In berechtigtem Hochgefühl von dem Wert und der Wichtigkeit seiner Entdeckungen vergaß der sonst so kritische, Schritt für Schritt vorgehende Forscher die gewohnte Vorsicht, als er im Jahre 1888 den Versuch wagte, eine Klassifizierung und Formulierung der Terpene und Campher wesentlich auf spektrochemischer Grundlage durchzuführen. Den von sachverständiger Seite geführten Nachweis, daß er hierbei die Leistungsfähigkeit seiner Methode überschätzt habe, hat Brühl zwar niemals anerkannt, aber bei objektiver Beurteilung läßt sich die Berechtigung jenes Vorwurfs nicht in Abrede stellen. Es unterliegt auch kaum einem Zweifel, daß Brühl durch dieses allzu gewagte Unternehmen Mißtrauen gegen die Spektrochemie als Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmungen in den Kreisen der Organiker hervorgerufen und ihr gerade da geschadet hat, wo er ihr am meisten zu nützen hoffte.

Auch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs war nicht geeignet, die »reinen« Chemiker für diesen Zweig der Wissenschaft einzunehmen, denn im Laufe der von Brühl mit bewundernswürdiger Sorgfalt und Umsicht durchgeführten Arbeiten schwoll die Zahl der Refraktionsäquivalente für den Stickstoff in seinen verschiedenen Bindungsformen in fast beängstigender Weise an, so daß sich der Begriff des Refraktionsäquivalentes überhaupt zu verflüchtigen drohte, und damit anscheinend die Grundlage dieser ganzen Forschungsart ins Wanken geriet.

Indessen brach sich die Erkenntnis von der Bedeutung der Brühlschen Arbeiten doch allmählich Bahn. Am sichtbarsten in England,

denn im Mai 1904 wurde Brühl zum Ehrenmitglied der Royal Institution of Great Britain erwählt und im August desselben Jahres in Cambridge zum Doctor of science promoviert. Die gleiche Ehre sollte ihm im Jahre 1908 seitens der Universität Dublin zuteil werden, doch erlaubte ihm sein Gesundheitszustand nicht mehr die Reise dorthin. Erwähnung verdient auch, daß er von der Royal Institution eingeladen wurde, einen Vortrag über sein Arbeitsgebiet zu halten, der im Mai 1905 stattfand. Daß gerade Englands Chemiker ihm zuerst öffentliche Anerkennung zollten, mag zum Teil damit zusammenhängen, daß in jenem Land zu keiner Zeit die reine organische Chemie in dem Maße vorgewaltet hat wie lange Jahre in Deutschland, Forschungen von der Art, wie sie Brühl betrieb, daher leichter allgemeinere Beachtung finden konnten. Mehr noch mag aber dazu der Umstand beigetragen haben, daß Brühls Arbeiten an die von Gladstone anknüpften, in England also der Boden für seine Ideen vorbereitet war, und überdies die Untersuchungen von Perkin sen. über das magnetische Rotationsvermögen chemischer Verbindungen ein ähnliches Ziel verfolgten.

Von anderen Auszeichnungen Brühls sei noch bemerkt, daß ihn die Akademie der Wissenschaften zu Krakau 1900 zum ordentlichen Mitglied und der Physikalische Verein zu Frankfurt 1904 zum Ehrenmitglied erwählte. Auch wurde er wenige Jahre vor seinem Tode zum ordentlichen Honorarprofessor der Heidelberger Universität ernannt.

Diese Ehrungen fallen schon in die letzte Periode seines Schaffens, in deren Mittelpunkt neben dem Tautomerie-Problem die Frage nach der Rolle der Medien beim Lösungsvorgang stand. Ihren Abschluß fanden diese Arbeiten 1904 in seiner letzten Experimentaluntersuchung, einer groß angelegten Studie über die Salzbildung tautomerisierbarer Körper, in der er die alte Streitfrage nach der Natur des Acetessigesters und verwandter Körper zur endgültigen Entscheidung gebracht zu haben hoffte.

Da Brühl ständig von neuen Ideen erfüllt und mit ihrer experimentellen Prüfung beschäftigt war, fehlten ihm im allgemeinen sowohl die Lust wie die Zeit zum Bücherschreiben. Nur einmal ließ er sich hierzu bewegen, als er von dem Viewegschen Verlage aufgefordert wurde, das große Lehrbuch der organischen Chemie von Roscoe und Schorlemmer, sowie das kleinere Werk von Schorlemmer nach dessen Tode fortzuführen. Doch übernahm er auch diese Aufgabe erst, nachdem er in O. Aschan und E. Hjelt zwei treffliche Mitarbeiter gewonnen hatte, die, wie er dankbar anerkannte, die Hauptarbeit übernahmen und im wesentlichen selbständig durchführten.

Brühls Mitwirkung beschränkte sich im großen und ganzen darauf, die allgemeinen Gesichtspunkte für die Bearbeitung des Stoffes anzugeben, in Einzelfragen Rat zu erteilen, für die erforderlichen sprachlichen Korrekturen zu sorgen und den Druck zu leiten; doch stellte auch dies, namentlich wegen der umfangreichen Korrespondenz, eine beträchtliche Arbeitsleistung dar. Dem harmonischen Zusammenwirken der drei Forscher, die durch die gemeinsame Arbeit in Freundschaft verbunden wurden, gelang es, in der verhältnismäßig kurzen Zeit von 1896—1901 das umfangreiche Werk zum Abschluß zu bringen.

In den letzten Jahren seines Lebens trug sich Brühl mit dem Gedanken, seine an vielen Orten zerstreuten optischen Arbeiten gesammelt herauszugeben, da er von verschiedenen Seiten hierzu angeregt wurde. Es ist sehr zu bedauern, daß dieser Plan nicht zur Ausführung gekommen ist, denn das Werk würde einen vorzüglichen Überblick über die Entwicklung der Spektrochemie gegeben und Brühls Verdienste um die Wissenschaft in das hellste Licht gestellt haben.

Im Jahre 1904 wurde Brühl von einem äußerst schmerzhaften inneren Leiden befallen, das auch durch den wiederholten Gebrauch der Wildunger Bäder nur vorübergehend gemildert werden konnte. Brühls Leben gestaltete sich nun zu einem immer hoffnungsloser werdenden Kampf mit der Krankheit, in dem seine Nerven aufgerieben und seine ungewöhnliche Energie erschöpft wurden. Klagen schon früher seine Briefe häufig trübe, so geht jetzt immer deutlicher ein Zug von Todesahnung und Todessehnsucht durch sie hindurch, und mitunter blitzt auch die Befürchtung auf, die Kräfte des Geistes könnten vor denen des Körpers erlöschen. In der Erkenntnis, daß seine Kraft nun für immer gebrochen sei, löste Brühl im Jahre 1908 sein kleines Laboratorium auf und schenkte seine kostbaren Instrumente und Apparate dem Laboratorium der Heidelberger Universität. Nur in immer seltener werdenden Zwischenzeiten, in denen sein Leiden etwas nachließ, konnte sich Brühl noch zu wissenschaftlicher Arbeit zwingen. So entstand — im Jahre 1907 — seine letzte größere Arbeit spektrochemischen Inhaltes, in der er in Kürze die Summe zog von dem, was im Laufe der Zeit, hauptsächlich durch seine Forschungen, über die optische Wirkung konjugierter Doppelbindungen bekannt geworden war. Die von ihm dabei aufgestellten Regeln bilden sein letztes wissenschaftliches Vermächtnis. Später sind nur noch wenige kurze Notizen von ihm erschienen. An zwei großen Abhandlungen, die den Abschluß der Spektrochemie des Stickstoffs bringen sollten, hat er mit großen Unterbrechungen jahrelang bis kurz vor seinem Tode gearbeitet. Sie sind nahezu druckfertig in seinem Nachlaß gefunden worden und sollen in nächster Zeit veröffentlicht werden.

Im Winter 1908/09 verschlimmerte sich Brühls Leiden derart, daß zur Entfernung der einen Niere, die tuberkulös war, geschritten werden mußte. Trotz seines Alters und seines durch langes Leiden zerrütteten Körpers überstand Brühl die schwere Operation, aber erst nach etwa halbjährigem Krankenlager konnte er die Klinik verlassen. So war es ihm noch vergönnt, die Feier seines 60. Geburtstages zu erleben, und die Fülle der Glückwünsche, die aus den verschiedensten Ländern und Weltteilen zusammenströmten, verschaffte ihm die beruhigende und wohltuende Gewißheit, daß er nicht vergebens gearbeitet habe, sondern sein Lebenswerk sich durchzusetzen begann.

Es war die letzte große Freude in seinem Leben, denn bald darauf fingen seine Leiden mit verdoppelter Macht wieder an. Zwar verfolgte er noch mit unvermindertem Interesse die wissenschaftlichen Ereignisse und »freute sich als alter Arbeitsgaul, andere schaffen zu sehen«; unermüdlich erhob er noch mündlich und brieflich seine ratende und warnende Stimme, wenn es sich um die weitere Entwicklung seines Lieblingskindes, der Spektrochemie, handelte; aber zu eigener Arbeit war er nicht mehr fähig, und selbst das Briefschreiben fiel ihm schwer. Die zunehmenden Schmerzen ließen sich selbst durch die stärksten Mittel auf die Dauer nicht mehr betäuben, und die Angst vor dem Verlust der geistigen Klarheit wurde immer peiniger.

»Ihr Brief hat mich in einer furchtbaren Nervenkrise angetroffen, an die ich ja leider seit meiner Operation gewöhnt bin. Dies Mal ist es aber ganz besonders arg, so daß ich mich wie zerschmettert fühle«, schreibt Brühl am 3. Februar 1911. »Jetzt ist es kaum noch zu ertragen«, heißt es weiter, und dann bricht der Brief plötzlich ab, weil der Schreibende nicht mehr kann.

Brühl war am Ende seiner Kräfte angelangt. Das Leiden, gegen das er mit aller seiner Energie angekämpft hatte, war stärker als er. In der Frühe des 5. Februar rief er den erlösenden Tod herbei, nachdem er noch die ganze Nacht, wie aus den rührenden Abschiedszeilen an seine Familie hervorgeht, mit dem Entschluß gerungen hatte. Die auf seinen Wunsch vorgenommene Sektion ergab, daß das Gehirn bereits von der Krankheit ergriffen war und binnen kurzem, wie er geahnt hatte, der Wahnsinn über ihn hereingebrochen wäre. Er hatte auf seinem Posten bis zum äußersten ausgehalten; das ist der Trost seiner Angehörigen und seiner Freunde.

Brühl war eine scharf ausgesprägte Persönlichkeit, mit glänzenden Vorzügen begabt, von denen gewisse Schwächen untrennbar waren; eine durch und durch leidenschaftliche Natur, die ein Feind jeder Halbheit war, die lieben oder hassen mußte, die ebenso zu begeistertem Lob wie zu schärfstem Tadel bereit war.

Was jedem, der ihn kennen lernte, zuerst auffiel, waren sein durchdringender Verstand und die merkwürdige Klarheit, mit der er auch Dinge, die ihm fern lagen, sofort durchschaute. Da er zudem ausgetriebene und gründliche Kenntnisse auf chemischem wie auf physikalischem Gebiet besaß, konnte er sich leichter als mancher andere ein eigenes Urteil über Probleme aller Art bilden, das er dann, durch keinerlei Rücksichten beirrt, stets offen aussprach, wann und wo es ihm erforderlich erschien. Gerade diese Selbständigkeit der Meinung, die Unabhängigkeit seines Urteils von herrschenden Strömungen, die unbedingte Aufrichtigkeit und Wahrheitsliebe wurden in den Kreisen seiner Kollegen und Freunde, zu denen in Heidelberg Männer wie Bunsen, Curtius, Kopp und Quincke gehörten, hoch geschätzt. Aber sie verschafften ihm auch Gegner, da er bei seiner jedem Kompromiß abholden Wesensart seine Überzeugung oft mit Starrheit, ja selbst Schroffheit, sowohl in öffentlicher wissenschaftlicher Fehde, wie im persönlichen Verkehr vertrat und gern zu den Waffen der Ironie griff.

Infolge seiner Neigung zur Kritik glaubte er weder innerhalb noch außerhalb der Wissenschaft an irgendwelche Dogmen, und so wenig er für sich selbst Anspruch auf Unfehlbarkeit erhob, ebenso wenig war er geneigt, sie einem anderen zuzugestehen. Da er zu Extremen neigte, fiel es ihm trotz seines Strebens nach Objektivität schwer, diese immer zu bewahren, und so verwandelte sich denn mitunter seine Skepsis in unberechtigtes Mißtrauen, beispielsweise den ersten spektrochemischen Arbeiten Eykmans und den Atomrefractionen Conradys gegenüber. Sein Gerechtigkeitsgefühl zwang ihn zwar, auch seiner Gegner Leistungen und Vorzüge öffentlich und privatim anzuerkennen, ließ ihn aber andererseits fast eifersüchtig darüber wachen, daß sein eigener Anteil an Entdeckungen und Ideen nicht geschmälert wurde. Manchmal schoß er dabei über das Ziel hinaus, indem sich in seiner Erinnerung die Entwicklung der Dinge verschoben hatte; wider besseres Wissen fremdes Verdienst zu bestreiten, lag seinem ehrlichen Charakter fern.

Um diese Dinge richtig zu beurteilen, muß man vor allem auch berücksichtigen, daß Brühl zeitlebens in beneidenswertem Maße die Fähigkeit zu naiver Freude an seinen eigenen Arbeiten besaß. Er war von dem Gegenstand, mit dem er sich beschäftigte, stets so erfüllt, daß ihm alles daran wichtig und bedeutend erschien, alles andere aber ganz in den Hintergrund trat. Es ist daher keineswegs Eitelkeit oder Überhebung, wenn er so oft Zusammenhänge, die er gefunden hatte, als »fundamental« — eins seiner Lieblingsworte — bezeichnet, sondern nur der Ausdruck sachlicher Überzeugung und ein Zeichen dafür, wie lebhaft sein Interesse für den Gegenstand war. Da er so sehr in

seinen Forschungen aufging und seine Arbeiten, man möchte sagen, als einen Teil von seinem Ich betrachtete, empfand er wissenschaftliche Angriffe als persönliche Kränkungen und litt schwer darunter. Wo ihm wirkliches oder vermeintliches Unrecht geschah, wurde er auf das heftigste erregt, mochte es sich um Großes oder um Kleines handeln. So geht vielfach ein scharf polemischer Zug durch seine Veröffentlichungen, und seine Briefe sind oft von herben Anklagen erfüllt. Nach Auszeichnung in Form von Titeln und Orden hat er nie gestrebt, wohl aber besaß er in starkem Maße den Ehrgeiz, von seinen Fachgenossen anerkannt und geschätzt zu werden.

Ein eigenes Geschick hat es gefügt, daß dieser Mann mit dem feurigen Temperament und dem beweglichen Geist den größten Teil seines Lebens Aufgaben widmete, die ihrer Natur nach rasche und glänzende Erfolge ausschlossen, die vielmehr eine Unsumme oft eiförmiger und ermüdender Arbeit erforderten und nur langsam Früchte reifen ließen. Mit peinlichster Sorgfalt hat Brühl alles getan, um seinen physikalisch-chemischen Messungen den denkbar höchsten Grad von Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu geben: wieder und wieder werden die Präparate von ihm gereinigt und analysiert, bis die Analysen vollkommene Reinheit anzeigen; die Messungen werden unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln angestellt, die Rechnungen mit fast pedantischer Genauigkeit durchgeführt und kontrolliert und so fort. Wer die langen Zahlenreihen in seinen Arbeiten bewerten kann, vor allem aber wer die hohen Stöße von Folioblättern, die mit Rechnungen bedeckt waren, bei ihm gesehen hat, der kann sich einen Begriff von der Mühe und Arbeit machen, die Brühl aufwenden mußte, um zu seinen bedeutsamen Entdeckungen zu gelangen und sie sicherzustellen. In seinen Spekulationen hat Brühl mitunter geirrt, und bei chemischen Versuchen sind ihm Versehen begegnet, wie jedem anderen, aber die Zuverlässigkeit seiner optischen Daten kann, wenn man sie im ganzen betrachtet, nicht wohl übertroffen werden. Daß gerade ein Mann von seiner Natur sich zu dieser minutiösen Tätigkeit Jahrzehnte lang zwingen konnte, stellt seiner Willenskraft ein glänzendes Zeugnis aus.

Arbeit hat in Brühls Leben stets obenan gestanden, und es ist keine Redensart, wenn er gelegentlich (an Hjelt) schreibt: »Die Arbeit ist doch das Köstlichste und das einzige, was auf die Dauer befriedigt.« Sein Interesse und seine Aufnahmefähigkeit für wissenschaftliche Dinge waren unbegrenzt und weder an Zeit noch Ort gebunden. So sehr er die Natur liebte, war er doch nach kürzester Zeit bei einem chemischen Thema angelangt, wenn er etwa in den Alpen oder an der Riviera inmitten der schönsten Landschaft auf seinem Wege einen Fachgenossen traf. Trotz der großen Beliebtheit,

deren er sich in Heidelberg bei seinen Kollegen erfreute, kam es daher wohl ab und zu vor, daß der eine oder der andere einen Bogen machte, wenn er nach des Tages Last und Mühe auf seinem Abendspaziergang Brühl in der Ferne kommen sah, weil er fürchtete, sein Interesse zwischen dem Sonnenuntergang, den er bewundern wollte, und einer eingehenden Erörterung über die neueste Phase des Benzol-Problems teilen zu müssen.

Brühl war jedoch keineswegs ein Gelehrter, der nur in seinem Fach aufging; im Gegenteil war der Reichtum seiner Kenntnisse und Interessen ungewöhnlich groß. Er sprach Deutsch, Polnisch, Russisch, Französisch, Englisch und Italienisch und schrieb in den meisten dieser Sprachen wie in seiner Muttersprache. In Kunstgeschichte, Geschichte und schöner Literatur war er sehr belesen, und Musik liebte er nicht nur, sondern besaß auch ein feines Verständnis für sie, ein Erbteil von seiner Mutter, die mit künstlerischer Vollendung Klavier spielte. Auch auf dem Gebiete der Kunst hatte er sehr ausgesprochene Neigungen und Abneigungen und ließ sich von einer einmal gefaßten Meinung nicht abbringen. Englische und neuere französische Literatur liebte er, desgleichen die nordischen Dichter wie Björnson, Ibsen, Strindberg u. a., aber gegen die moderne deutsche Literatur hatte er ein starkes Vorurteil; er versuchte gar nicht, ihre nähere Bekanntheit zu machen, während er beispielsweise neunbändige Romane von Fielding mit der größten Geduld las. Ähnlich war es mit seinem musikalischen Geschmack. Er stellte Bach sehr hoch, verehrte Schumann und Chopin und liebte Beethoven so leidenschaftlich, daß er am liebsten in jeder Stadt einen Tempel errichtet hätte, in dem die Symphonien des Meisters unentgeltlich für das Volk gespielt werden sollten. Dagegen verabscheute er Richard Strauß und andere moderne Musiker, freilich ohne deren Sachen näher zu kennen.

Er hatte viel Sinn für Geselligkeit und war gewandt und anregend in der Unterhaltung. Sein sarkastisch gefärbtes Erzählertalent war hervorragend, und glänzend verstand er es, Personen und Dinge scharf, oft witzig, zu charakterisieren. Dabei gab er sich stets schlicht und frei von Pose. Ebenso natürlich und frisch geschrieben waren seine Briefe, die nicht selten acht Seiten Großquartformat umfaßten, wenn er Dinge behandelte, die ihm am Herzen lagen, oder wenn er das Bedürfnis hatte, mit seinen Freunden ungezwungen zu plaudern. Der leichte Stil, der seine Briefe so lebensvoll macht, findet sich auch in den biographischen Skizzen, die er über Hofmann, Herz, Tyndall, Pasteur und van't Hoff in der »Nation« und der »Zukunft« veröffentlichte; kleine Aufsätze, die einem gebildeten

Laienpublikum die Bedeutung jener Männer verständlich machen sollten und dies trefflich taten.

Auch für Politik und soziale Fragen besaß Brühl lebhaftestes Interesse. Als Anhänger der süddeutschen demokratischen Partei trat er für weitestgehende Freiheit auf allen Gebieten ein, hatte lebhaftes Sympathien für alle, die in Deutschland oder im Ausland nach seiner, des geborenen Kosmopoliten, Meinung durch den »Orgien feiernden Nationalismus« unterdrückt wurden, und sah wie so viele in England den Hort der Freiheit. Für dieses Land, seine Sitten und Gebräuche, besaß er besondere Vorliebe und Bewunderung. Er hat es mehrfach besucht und stand in engeren oder loserer freundschaftlichen Beziehungen zu vielen hervorragenden englischen Gelehrten wie Armstrong, Baker, Crookes, Dewar, Gladstone, Huggins, Lockyer, Meldola, Perkin sen., Ramsay, Lord Rayleigh, Roscoe u. a.

Alles in allem war Brühl ein Mensch und Gelehrter von ungewöhnlicher Originalität, dessen Vorzügen und Fehlern gegenüber niemand gleichgültig bleiben konnte, so wie er selber stets scharf zu Personen und Dingen Stellung nahm. Seinen Gegnern ist er stets ein Gegner geblieben; wer aber einmal seine Achtung und sein Vertrauen erworben hatte, dem blieb er in unwandelbarer Treue ein Freund, der sich an den Erfolgen seiner Freunde neidlos mitfreute und an ihren Leiden den wärmsten Anteil nahm. Die wissenschaftliche Welt wird das Andenken an den hervorragenden Forscher und seine bahnbrechenden Leistungen stets in hohen Ehren halten; seine näheren Bekannten werden nicht minder auch dem charaktervollen Menschen über das Grab hinaus Freundschaft und dankbares Gedächtnis bewahren.

II.

Brühls Erstlingsarbeiten bewegen sich auf dem Forschungsgebiete seines Lehrers A. W. Hofmann und bieten nichts Charakteristisches. Nach der Darstellung des Äthylen-dipiperidyl-diamins wendet er sich der Erforschung des Triäthyl-glykokolls zu und bestätigt in dieser Untersuchung die bekannte, aber damals noch zweifelhafte Formel des Betains.

Einen selbständigen Versuch auf dem Gebiete der organischen Synthese stellt eine kleine Arbeit aus dem Jahre 1879 dar, in der Brühl glaubt, aus Valerylchlorid und Natrium Divaleryl erhalten zu haben. In Wirklichkeit führt jedoch die komplizierte Reaktion, wie später Klinger festgestellt hat, zu Diacylderivaten ungesättigter Glykole. Vielleicht würde Brühl selber bei weiterer Beschäftigung

mit dem Gegenstande den — sehr verzeihlichen — Irrtum erkannt haben, aber er hatte damals bereits physikalisch-chemische Studien begonnen, die ihn auf Jahre hinaus völlig in Anspruch nahmen.

In der Einleitung zu seiner ersten großen Abhandlung, die 1880 in Liebigs Annalen erschien, setzt Brühl den Anlaß zu diesen Arbeiten und deren Plan auseinander. Unter Hinweis auf die Erscheinung des Ortswechsels oder der Atomumlagerung spricht er aus, daß die analytischen und synthetischen Methoden der Chemie für sich allein zur vollständigen Erforschung der Konstitution eines Körpers nicht immer ausreichen.

»Die Erforschung der Konstitution der Körper zu ermöglichen, ohne deren Beschaffenheit zu ändern, das hieße eine Richtung einschlagen, welche frei ist von den Fehlerquellen, die jenen Methoden anhaften und ihre Ergebnisse mehr oder weniger unsicher machen müssen.«

Dieser Satz ist bis an sein Lebensende für ihn der leitende Gedanke geblieben, dessen unerschütterliche und scharfsinnige Durchführung ihn auf der einen Seite zu seinen glänzendsten und fruchtbarsten Leistungen befähigt, dessen nicht selten einseitige und **allzu** starke Betonung aber andererseits ihm und seinen Arbeiten mitunter geschadet hat.

Unter Berufung auf Kopps Forschungen spricht dann Brühl die Absicht aus, »ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften organischer Körper in ausgedehntem Maßstabe in Angriff zu nehmen.« Der Beginn wird auf Landolts Anraten mit dem Lichtbrechungsvermögen gemacht.

Landolt und Gladstone sind auf diesem Gebiet seine direkten Vorgänger. Landolt hatte durch seine mit größter Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen nachgewiesen, daß isomere Körper im allgemeinen gleiche Molrefraktion besitzen, und hatte diese Erkenntnis dazu benutzt, die Atomrefraktionen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs zu bestimmen. Er konnte zeigen, daß sich mit Hilfe dieser Konstanten die Molrefraktionen der Verbindungen dieser drei Elemente in ähnlicher Weise berechnen lassen, wie das Brechungsvermögen beliebiger Gemische aus dem der Bestandteile. Gladstone bestätigte dies für zahlreiche andere Substanzen, aber er stellte gleichzeitig fest, daß bei nicht wenigen Körpern die beobachteten Molrefraktionen mit den berechneten aus vorläufig unerklärlichen Gründen durchaus nicht übereinstimmen.

Gladstones Arbeit blieb unbeachtet, bis zehn Jahre nach ihrem Erscheinen Brühl auf sie aufmerksam wurde und mit genialem

Ahnungsvermögen sofort den wahren Zusammenhang erkannte. Nie hat sich sein Scharfblick glänzender bewährt, als in diesem Falle, wo er trotz unrichtiger Beobachtungen von Gladstone, die den Sachverhalt verdeckten, in den Kohlenstoff-Doppelbindungen jener Körper den Grund ihres unerwartet hohen Brechungsvermögens vermutete. Die experimentelle Prüfung erwies alsbald die Richtigkeit der Idee: das Refraktionsinkrement einer Verbindung ist proportional der Anzahl von Doppelbindungen in ihrem Molekül. Damit war zum ersten Male ein gesetzmäßiger, in Zahlen ausdrückbarer Einfluß der Konstitution auf das Brechungsvermögen chemischer Verbindungen festgestellt.

Dem ersten Schritt folgte sofort der zweite. Nachdem Brühl richtig erkannt hat, daß, im Gegensatz zu der bisher stillschweigend gemachten Annahme, die Atomrefraktion des Kohlenstoffs veränderlich ist, je nach Beanspruchung seiner Valenz, schließt er logisch, daß die gleiche Erscheinung auch bei anderen mehrwertigen Elementen auftreten wird. Eine genaue Prüfung von Landolts Beobachtungen und eigene Bestimmungen an passend gewähltem Material bestätigen diese Folgerung, denn für die Atomrefraktion des einfach und des doppelt gebundenen Sauerstoffs stellt sich ein beträchtlicher Unterschied heraus. Umgekehrt erweist sich gemäß seiner Voraussicht die Atomrefraktion der einwertigen Halogene als konstant, da deren Bindungsvermögen stets im gleichen Maße beansprucht wird.

Der weitere Fund, daß eine dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen die Molrefraktion nicht ebenso stark erhöht wie zwei Doppelbindungen, überrascht Brühl so sehr, daß er an der Existenz dieser Art Bindung zweifelt. Hier zeigt sich zuerst seine Neigung, optische Argumente höher zu stellen als chemische. Doch verfolgt er die Frage nicht weiter, sondern begnügt sich mit der empirischen Feststellung des Refraktionsäquivalentes für den dreifach gebundenen Kohlenstoff, das sich sogar — nach der damaligen Berechnungsweise — kleiner als das des doppelt gebundenen herausstellt.

Endlich ermittelt Brühl bereits in diesen ersten Arbeiten die wichtige Tatsache, daß Ringbildung im allgemeinen ohne Einfluß auf die Molrefraktion ist.

Mit der Auffindung dieser Tatsachen, namentlich der Erkenntnis, daß die Atomrefraktion mehrwertiger Elemente in gesetzmäßiger Weise von deren Bindungsverhältnissen abhängt, war die Möglichkeit gegeben, aus dem optischen Verhalten chemischer Verbindungen Schlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen; die Grundlagen der Spektrochemie waren geschaffen. Brühl hat sofort die Tragweite

seiner Entdeckung erkannt, ohne dabei ihre Bedeutung zu überschätzen, denn er ist sich durchaus bewußt, daß vorläufig nur der Sättigungszustand eines Körpers spektrometrisch erkennbar war, also nur Fragen auf dem Gebiete der Sättigungsisomerie mit Hilfe der Optik entschieden werden konnten. Am klarsten drückt er dies mit den folgenden Worten aus:

»Die Molekularrefraktion gestattet nur die Klassifizierung der möglichen Isomeriefälle, insofern diese auf verschiedener Art der Beanspruchung disponibler Valenzen beruhen; allein jene engere Art von Isomerie, welche bei gleicher Beanspruchung der Affinität nur durch verschiedene Gruppierung der Atome bedingt wird, kann durch die Molekularrefraktion nicht ermittelt werden.«

Diese Beschränkung in der Anwendbarkeit der spektrochemischen Methode veranlaßte Brühl, nach anderen Mitteln zur Konstitutionsbestimmung auf physikalischem Wege zu suchen. Er vergleicht zu diesem Zweck die Siedepunkte, Dichten, Brechungsindices, Molekularvolumina und Transpirationszeiten einer großen Anzahl isomerer und homologer Verbindungen mit einander, und es gelingt ihm, auch zwischen diesen Größen und der Konstitution mehr oder weniger ausgeprägte Beziehungen aufzudecken. Hervorgehoben sei vor allem, daß nach seinen Untersuchungen ganz allgemein bei aliphatischen Verbindungen mit zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette die numerischen Werte aller oben angeführten Konstanten sinken. Diese Feststellungen sind in der Folgezeit trotz der von Brühl gegebenen Beispiele nur in geringem Maße für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung verwertet worden, hauptsächlich wohl deswegen, weil sie nur dann anwendbar sind, wenn bereits ein gewisses Material sicherer Daten vorliegt. Immerhin haben namentlich die Arbeiten verschiedener Forscher auf dem Terpenegebiete gezeigt, daß jene Beziehungen nicht selten zu wertvollen Schlüssen dienen können; stärkere Berücksichtigung dieser Dinge und weitere Untersuchungen in der von Brühl eingeschlagenen, aber später nicht mehr verfolgten Richtung würden daher voraussichtlich nicht ohne praktischen Nutzen bleiben.

Nach Abschluß der im Vorstehenden skizzierten optisch-chemischen Arbeiten, die in die Zeit von 1878—1882 fallen, sind die nächsten Jahre, soweit Brühls Gesundheitszustand ihm überhaupt das Arbeiten gestattete, im wesentlichen dem weiteren Ausbau der neuen Lehren und ihrer Verteidigung gewidmet. Angriffe von Janowsky und von Thomsen konnten mübelos und schlagend zurückgewiesen werden. Ernster zu nehmen waren dagegen die Einwände, die von Nisini erhoben wurden, denn sie stützten sich auf die nicht zu bestreitende Tatsache, daß bei gewissen aromatischen Verbindungen, nament-

lich bei Naphthalinderivaten, die von Brühl verkündete Proportionalität zwischen der Höhe des Refraktionsinkrements und der Zahl der anzunehmenden Doppelbindungen nicht besteht. Den Schluß von Nasini, daß es demnach stark zu bezweifeln sei, ob die Molrefraktion überhaupt ein Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmungen sei, kann Brühl in überzeugender Weise als ungerechtfertigte Verallgemeinerung kennzeichnen, aber eine befriedigende Erklärung für jene Ausnahmen von seinen Regeln vermag er zunächst nicht zu geben. Da jene Verbindungen ein besonders hohes Zerstreuungsvermögen besitzen, vermutet er, daß die Dispersion einen störenden Einfluß auf die Refraktion ausübe und dadurch die Beziehungen zwischen dieser Konstante und der chemischen Konstitution trübe.

Dies veranlaßt ihn zu einer sehr eingehenden Prüfung aller bis dahin aufgestellten Dispersionsformeln; eine Untersuchung, die Brühl als reinen Physiker erscheinen läßt. Er kommt zu dem Ergebnis, daß weder die bekannte Cauchysche Formel noch irgend eine andere »den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstelle, und daher auch keine einen vom Einflusse der Dispersion befreiten Brechungsexponenten liefere.« Die Folge davon ist, daß bei Substanzen, deren Lichtzerstreuungsvermögen etwa das des Zimtalkohols übertrifft, aus der Molrefraktion die Zahl der Doppelbindungen und sonstige Eigentümlichkeiten der Struktur nicht mehr mit Sicherheit erkannt werden können. Bei Verbindungen, deren Dispersion sich unter jener auf Grund empirischer Daten angenommenen Grenze hält, bleiben dagegen die früher ausgesprochenen Regeln in Geltung. Bedeutungsvoller ist jedoch der Umstand, daß Brühl aus Anlaß dieser Fragen im Gegensatz zu den Ansichten von Landolt, Nasini und anderen Forschern nachweist, daß der einige Jahre zuvor von Lorenz und Lorentz abgeleitete Ausdruck für die spezifische Refraktion $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ der bis dahin benutzten Formel $\frac{n - 1}{d}$ für chemische Zwecke überlegen ist. Er benutzt ihn daher von da an ausschließlich, und seinem Beispiel sind bekanntlich im Laufe der Zeit fast sämtliche Forscher auf diesem Gebiet gefolgt.

Wenige Jahre später (1891) tritt Brühl erneut für die Anwendung der Lorenz-Lorentzschen Formel ein, indem er in einer ausgezeichneten Studie nachweist, daß sich für gasförmige Körper die gleichen Beziehungen zwischen Konstitution und Molrefraktion wie für flüssige Substanzen ergeben, wenn man das neue Maß für das spezifische Brechungsvermögen benutzt, während bei Verwendung der

älteren Ausdrücke keine gesetzmäßigen Zusammenhänge erkennbar werden. Die älteren Forschungen von Biot und Arago, sowie von Dulong auf diesem Gebiete werden damit zu einem befriedigenden Abschluß gebracht. Gleichzeitig betont Brühl in dieser Arbeit mit besonderem Nachdruck, daß das einfache Summationsgesetz für die Molrefraktion nur innerhalb von Gruppen gleichartig zusammengesetzter Verbindungen und auch dann nur annähernd gilt, im allgemeinen aber jene Konstante keine additive, sondern eine vorzugsweise konstitutive Größe darstellt. Nicht ausschließlich bei mehrwertigen Elementen ist die Atomrefraktion etwas Wechselndes, sondern auch bei einwertigen Grundstoffen ist sie bis zu einem gewissen Grade abhängig von der Natur der Atome, mit denen jene Elemente verbunden sind. Ganz allgemein werden also von Brühl die Atomrefraktionen als relative Größen aufgefaßt, abhängig von den wechselnden Verbindungen der Elemente unter einander. Nur sind diese Unterschiede im allgemeinen so gering, daß sie gegenüber den großen Differenzen, wie sie zwischen den Atomrefraktionen des einfachen und des doppelt gebundenen Kohlenstoffs oder Sauerstoffs bestehen, bis auf weiteres vernachlässigt werden dürfen.

Man sieht, daß Brühl nicht starre Gesetze aufstellen will, sondern Spielraum für eine weitere Entwicklung der Spektrochemie läßt, wie sie später, zum Teil noch durch seine eigenen Arbeiten, tatsächlich eingetreten ist.

Ungefähr zur selben Zeit ändert Brühl seinen Standpunkt in der Dispersionsfrage. Lange Zeit erblickte er in der Dispersion nur ein störendes Element und bestritt im Gegensatz zu Nasini, daß zwischen der Konstitution einer Verbindung und ihrer Dispersion ein gesetzmäßiger Zusammenhang erkennbar sei. Brühl hatte insofern Recht, als tatsächlich mit Hilfe der von verschiedenen Forschern für die spezifische Dispersion benutzten Ausdrücke sich Regeln, wie sie für die Molrefraktion ermittelt waren, nicht konstruieren ließen. Aber andererseits hatte Nasini das Richtige vermutet; es kam nur, wie so häufig, darauf an, das richtige Maß für die zu untersuchende Eigenschaft, in diesem Falle die Dispersion, zu finden. Zu eigenen Forschungen über die Dispersion wurde Brühl vermutlich durch Arbeiten von Gladstone angeregt, der als Maß für das spezifische Dispersionsvermögen den Ausdruck $\frac{n_H - n_A}{d}$ benutzt und bereits für einige Elemente Atomdispersionen ermittelt hatte, aus denen sich annähernd die Moldispersionen einfacherer Verbindungen berechnen ließen. Da aber Gladstone sein Beobachtungsmaterial nicht veröffentlicht hatte, ließ sich der Wert seiner Arbeit nicht beurteilen.

Es ist Brühls Verdienst, in dem Ausdruck $\left(\frac{n_{\gamma}^2 - 1}{(n_{\gamma}^2 + 2)} - \frac{n_{\alpha}^2 - 1}{(n_{\alpha}^2 + 2)} \right) \cdot \frac{1}{d}$ diejenige Dispersionskonstante eingeführt zu haben, die sich bis heute als die zweckmäßigste erwiesen hat; auch leitete er damals aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial diejenigen Werte für die Atom-Refraktionen und -Dispersionen ab, die bis in die neueste Zeit am meisten benutzt worden sind. Auf dieser Grundlage konnte Brühl zeigen, daß für die Moldispersion im wesentlichen dieselben Regeln gelten wie für die Molrefraktion; insbesondere stellte er fest, daß sich auch mit Hilfe dieser neuen Größe Doppelbindungen verschiedener Art nachweisen lassen. Doch hebt Brühl selber hervor, daß diese Methode der Konstitutionsermittlung im allgemeinen weniger sicher sei, da die oben besprochenen Einflüsse sekundärer Natur die Dispersion stärker beeinflussen als die Refraktion.

Noch vor dem eben skizzierten Ausbau der Spektrochemie nach der theoretischen Seite hin liegen Brühls erste Versuche, die neue Forschungsrichtung praktisch zur Lösung interessanter Probleme der Strukturochemie zu verwerten. Die Grundlage bildet eine glänzend geschriebene, im ersten Band der Zeitschrift für physikalische Chemie (1887) erschienene Abhandlung, in der er an der Hand eines mit großem Geschick ausgewählten Materials zunächst nochmals die wichtigsten Refraktionsgesetze entwickelt und überzeugend begründet. Um nicht bereits Besprochenes zu wiederholen, genüge es, von den bei dieser Gelegenheit aufgestellten Regeln die folgenden beiden aufzuführen, da sie neben dem bekannten Einfluß der Doppelbindungen hauptsächlich in Betracht kommen.

»Umwandlung mehrfacher Bindungen der Atome in einfache hat stets Refraktionsverminderung zur Folge, gleichgültig, welcher Art der chemische Vorgang ist (Polymerisation oder Isomerisation).«

»Der optische Effekt der Aufhebung mehrfacher Bindungen ist auch derselbe, ob hierbei offene Atomketten resultieren oder ringförmige Gebilde mit einer Ringgruppe oder mit mehreren Ringen.«

Diese Gesetzmäßigkeiten schienen Brühl geeignet, in systematischer Anwendung auf die Terpene und Campher Licht über die so verwickelten Beziehungen dieser Körper und über ihren Bau zu verbreiten. Der Gedanke war ausgezeichnet; um so mehr ist zu bedauern, daß die Art seiner Ausführung nicht glücklich war. Brühls erster Fehler war, daß er sich bei seinen Spekulationen fast ausschließlich auf die Beobachtungen anderer Forscher stützte und mangels eigener praktischer Erfahrung auf diesem schwierigen Gebiete nicht beurteilen konnte, wieweit jene Beobachtungen, namentlich was die Reinheit der untersuchten Präparate betraf, Vertrauen verdienten.

Zweitens aber ließ er den von ihm selber aufgestellten Grundsatz, daß die Spektrochemie in erster Linie nur den Sättigungszustand einer Verbindung festzustellen gestattet, vielfach außer acht und versuchte, über den Rahmen der Leistungsfähigkeit seiner Methode hinausgehend, auch Fragen der Ortsisomerie zu lösen. Die Folge war, daß sich in seinen Darlegungen Wahres mit Falschem, Sicheres mit Zweifelhaftem zu einem merkwürdigen Ganzen vereinigt, das in hohem Maße anregend, aber auch irreführend wirkt. Mit Recht hat daher damals Wallach, der sich schon seit einigen Jahren eingehend und erfolgreich mit dem Studium der Terpene beschäftigte, vor der hier zutage getretenen Überschätzung der Spektrochemie gewarnt. Darüber darf jedoch nicht vergessen werden, daß Brühls Gedanke tatsächlich reiche Früchte getragen hat, denn alle Forscher auf dem Gebiete der hydroaromatischen Verbindungen haben sich bekanntlich in der Folgezeit des von ihm geschaffenen Werkzeuges regelmäßig und mit großem Nutzen bedient. Daß Brühl sich auch um die Terpenchemie ein großes und bleibendes Verdienst erworben hat, wird daher von keiner Seite bestritten, wenn auch sein erster Ausflug in dieses Gebiet für ihn persönlich eher ein Mißerfolg als ein Erfolg war.

Nachdem Brühl die spektrochemischen Verhältnisse stickstofffreier Körper im wesentlichen aufgeklärt hatte, beginnen mit dem Jahre 1893 seine Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs, ein Thema, das ihn bis in seine letzten Tage beschäftigt hat. Ein ungeheures Beobachtungsmaterial ist in den neun großen, dieser Frage gewidmeten Abhandlungen und vielen kleineren Notizen niedergelegt, und die Gesamtheit dieser Arbeiten gibt ein deutliches Bild sowohl von dem unermüdlichen Fleiß wie von der strengen Methodik und Sorgfalt des Verfassers. In mustergültiger Weise werden Schritt für Schritt die ungemein verwickelten Beziehungen, die zwischen den verschiedenen Bindungsformen des »Proteus« Stickstoff und seinem Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen bestehen, bis ins Kleinste zergliedert und die Atomrefraktionen ermittelt, die dem Stickstoff in seinen so zahlreichen und verschiedenartigen Verbindungen zukommen. Ob es dabei unbedingt erforderlich und nützlich war, die Zahl der Werte allmählich bis über 30 steigen zu lassen, ist eine reine Zweckmäßigkeitsfrage. Brühl hat sich niemals an ein bestimmtes Schema gehalten, sondern seine Entscheidungen von Fall zu Fall getroffen, wie es ihm für die Wiedergabe und Zusammenfassung der beobachteten Tatsachen am besten erschien. So hat er anfangs dem einfach und dem mehrfach gebundenen Kohlenstoff verschiedene Atomrefraktionen beigelegt, dann aber bekanntlich besondere Refraktionsinkremente für die doppelte und dreifache Bindung eingeführt, während er

für den Sauerstoff das erste Verfahren beibehielt. Wenn er sich beim Stickstoff nach reiflicher Erwägung der verschiedenen Möglichkeiten auf Grund seiner reichen Erfahrung für den von ihm eingeschlagenen Weg entschied, so wird man überzeugt sein dürfen, daß dieser in damaliger Zeit der richtige war. Das schließt nicht aus, daß jetzt, nachdem neue Gesetzmäßigkeiten auf spektrochemischem Gebiete aufgefunden sind, der Versuch einer Umbildung und Einschränkung der Refraktionsäquivalente des Stickstoffs wünschenswert, vielleicht auch aussichtsvoll, erscheinen kann. Welche Umwandlungen aber auch im Laufe der Zeiten die Spektrochemie des Stickstoffs erfahren mag, die sichere Grundlage aller unserer Erkenntnis auf diesem Gebiet werden doch immer Brühls Arbeiten bilden, und dies wird nicht sein geringster Ruhmestitel bleiben.

Die Wertschätzung dieser Leistung kann auch dadurch nicht beeinträchtigt werden, daß Brühl bei seinen Versuchen, die Struktur komplizierter organischer Verbindungen aus ihrem optischen Verhalten zu erschließen, in manchen Fällen, beispielsweise bei den Nitrosoalkylurethanen, nachweislich zu falschen Schlüssen gelangt ist, denn derartige gelegentliche Irrtümer waren bei der Schwierigkeit des Problems unvermeidlich. Bedenklicher waren dagegen zum Teil die Anwendungen, die Brühl von der Spektrochemie des Stickstoffs bei anorganischen Substanzen, z. B. der Salpetersäure, machte. Hier ging, wie man wohl sagen darf, der Spektrochemiker mit ihm durch, indem er unbekümmert um entgegenstehende chemische Argumente, einseitig auf Grund der Deutung des optischen Befundes unhaltbare Strukturformeln aufstellte oder den Körpern eine »Konstitution«, d. h. einen bestimmten Bau ihrer Moleküle, überhaupt absprach. Es ist kein Wunder, daß alsbald gegen diese über das Ziel hinausschießenden Spekulationen Widerspruch, namentlich von Hantzsch, erhoben wurde, und Brühls Bestrebungen auf diesem Gebiete ohne merklichen Einfluß geblieben sind.

Neben den grundlegenden Entdeckungen und systematischen Forschungen findet sich in Brühls spektrochemischen Arbeiten eine Fülle anregender Gedanken und interessanter Beobachtungen, die z. T. noch der weiteren Ausbildung harren. Nur wenig davon kann hier kurz angedeutet werden.

Allbekannt sind seine Ansichten über die ungesättigte Natur des Wassers und über die Konstitution des Wasserstoffsperoxyds, dem er aus optischen Gründen die Formel $\text{H}:\text{O}:\text{O}:\text{H}$ erteilte. Man mag über diese Anschauungen denken wie man will, jedenfalls läßt sich nicht leugnen, daß sie originell sind und manche Eigenschaften jener Körper in einem neuen Lichte erscheinen lassen. Auch konnte Brühl

auf Grund seiner Ideen Voraussagen machen, die durch das Experiment später bestätigt wurden, z. B. daß das Wasserstoffsuperoxyd eine noch höhere Dielektrizitätskonstante besitzen müsse als selbst das Wasser. Sehr beachtenswert ist ferner der von Brühl gelfeferte Nachweis, daß stereoisomere Körper teils iso-, teils heterospektrisch sind, und in letzterem Falle regelmäßig das höher schmelzende, beständigere Isomere, die größere Mol-Refraktion und -Dispersion besitzt. Es ist kaum zu bezweifeln, daß die Fortsetzung dieser nicht über die ersten Anfänge geführten Untersuchung interessante Ergebnisse liefern würde.

Endlich sei noch des optischen Einflusses der Konjugation gedacht, auf den Brühl zwar nicht zuerst, aber am nachdrücklichsten und bestimmtesten hingewiesen hat. Geahnt wurde er schon von Gladstone, doch nicht richtig erkannt. Dies ist vielmehr das Verdienst Eykmans, der bei seinen Untersuchungen in der Gruppe der isomeren Allyl- und Propenyl-Derivate des Benzols feststellte, daß regelmäßig die Substanzen, in denen die Doppelbindung in der Seitenkette dem Benzolkern benachbart ist, durch höhere Refraktion und Dispersion ausgezeichnet sind. Brühl hat dann gezeigt, daß die gleiche Erscheinung regelmäßig auftritt, wenn äthenoide Bindungen unter sich oder mit Carbonyl-Doppelbindungen konjugiert sind, und daß hierdurch viele scheinbare Widersprüche gegen die spektrochemischen Grundregeln ihre befriedigende Erklärung finden. Seine Prophezeiung, daß gerade diese Ausnahmen, die Anlaß zu Warnungen vor der Anwendung der Spektrochemie für Konstitutionsbestimmungen gegeben hatten, ein Hilfsmittel zur Erkennung feinerer Strukturunterschiede werden würden, ist glänzend in Erfüllung gegangen. Daß freilich auch auf diesem Gebiete noch viel zu tun bleibt, hat er selber in seiner letzten größeren Arbeit gezeigt, in der er einen Überblick über die Wirkung der verschiedenen Arten von Konjugationen gab.

Neben den optischen Verhältnissen chemischer Verbindungen hat Brühl von jeher auch ihren thermischen Eigenschaften lebhaftes Interesse zugewandt. Schon in seiner Lemberger Zeit weist er nach, daß bestimmte Beziehungen zwischen den optischen Konstanten und den Verbrennungswärmen organischer Körper bestehen, ein Zusammenhang, der zwar schon von Newton und späteren Forschern vermutet wurde, aber bislang noch keinen irgendwie gearteten zahlenmäßigen Ausdruck gefunden hatte. Die Entdeckung eines bestimmten Gesetzes, das die genannten Eigenschaften der chemischen Substanzen mit einander verbindet, ist auch Brühl nicht geglückt. Wohl aber hat er auf eine Reihe von Analogien und Unterschieden aufmerksam gemacht, die zu weiteren Untersuchungen anregen können.

So stellt Brühl fest, daß Sauerstoff und die Halogene die Verbrennungswärme und das Lichtbrechungsvermögen in ähnlicher Weise herabsetzen, desgleichen der Vorgang der Polymerisation. Doppelbindungen erhöhen umgekehrt beide Konstanten, und zwar äthenoide in stärkerem Maße als Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Da zu diesen Regeln die Verbrennungswärmen der Äthylenoxyde nicht stimmen wollen, bezweifelt Brühl anfangs die Richtigkeit der gebräuchlichen Formeln dieser Verbindungen, bis ihn andere Beobachtungen, namentlich aber die Baeyersche Spannungstheorie und die calorimetrischen Versuche Stohmanns, den Unterschied erkennen lassen, der zwischen der optischen und thermischen Wirkung der Ringbildung besteht. Von da an erblickt er mit den Physikern in der Molrefraktion ein Maß für die Äther-Dichtigkeit im Molekül oder für das absolute Molekularvolumen, das im wesentlichen von den statischen Verhältnissen im Molekül abhängt, während die Verbrennungswärme nach bekannter Auffassung ein Maß für die Spannungszustände oder, allgemeiner gesprochen, für den Energieinhalt des Moleküls abgibt. Von einer Vergleichung des optischen und des calorimetrischen Verhaltens organischer Verbindungen erhofft er wertvolle Aufschlüsse, besonders über die Natur der sogenannten doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung, warnt aber gleichzeitig zur Vorsicht gegenüber der »wärmetönenden Sphinx«.

Anlaß hierzu gab ihm vor allem die genauere Beschäftigung mit den Thomsenschen calorimetrischen Untersuchungen über organische Substanzen. In einer eingehenden Studie (1887), die ihn als Meister der Kritik zeigt, legt er in überzeugender Weise dar, daß die Anschauungen des im übrigen so hoch verdienten Forschers über die Konstitution organischer Verbindungen zum größten Teil auf unbewiesenen, weil unbeweisbaren, Voraussetzungen und Zirkelschlüssen beruhen. Brühl gab damit dem, was viele andere nur undeutlich empfunden hatten, klaren Ausdruck und fand daher, wie aus vielen Briefen hervorgeht, bei den Fachgenossen in reichem Maße Dank und Anerkennung für seine zur rechten Zeit kommende Kritik.

Von Brühls sonstigen Veröffentlichungen thermochemischen Inhalts seien nur noch die Erörterungen über das Benzol-Problem (1894) erwähnt, weil sie auch heute noch Interesse verdienen. Aus der Molrefraktion und -Dispersion des Benzols und seiner einfacheren Derivate hatte Brühl auf Grund seiner spektrochemischen Regeln gefolgert, daß Kekulé's Benzolformel vor allen übrigen den Vorzug verdiene. Auch hatte er, nachdem der exaltierende Einfluß der Konjugation erkannt war, in analoger Weise das Erlenmeyersche Naphthalin-schemata stützen können. Unter diesen Umständen mußten die Baeyer-

sehen Untersuchungen über die Hydrierungsprodukte des Benzols und der Benzoldicarbonsäuren, die in der Aufstellung der zentrischen Formel des Benzols gipfelten, seine Aufmerksamkeit aufs höchste erregen. In einer umfangreichen Abhandlung, die reich an geistvollen Gedanken ist, behandelt Brühl in erster Linie die Tatsache, daß bei der stufenweise vollzogenen Hydrierung des Benzols eine allmähliche und gleichförmige Änderung der optischen Eigenschaften stattfindet, während in der Reihe der Verbrennungswärmen beim Übergang vom Benzol zum Dihydrobenzol oder umgekehrt ein Sprung zu erkennen ist. In geschickter Weise sucht er diese anscheinenden Widersprüche unter sich und mit der Kekulé'schen Formel zu vereinigen, in der er nach wie vor die beste der möglichen Strukturformeln des Benzols erblickt; nur die Sachs'sche Raumformel bietet nach seiner Ansicht für die physikalischen und chemischen Eigenschaften jenes merkwürdigen Körpers einen noch vollkommeneren Ausdruck. Wenn seine Betrachtungen trotz allen aufgewandten Scharfsinns nicht völlig überzeugend wirken, so teilen sie dieses Schicksal mit fast allen Spekulationen über die wahre Natur des Benzols. Anregend sind sie jedenfalls in vieler Hinsicht; namentlich wird der in vielen Brühlschen Arbeiten immer wiederkehrende Gedanke, daß unsere Formeln mit ihren Valenzstrichen nicht als starre Schemata aufgefaßt werden dürfen, sondern daß einfache wie mehrfache Bindungen in ihrer Intensität und daher auch in ihrer Bedeutung für den Energieinhalt der Moleküle sehr ungleichartig sein können, in jener Abhandlung mit besonderer Schärfe hervorgehoben. Man sieht daraus, daß Brühl ein durchaus »moderner« Chemiker war, denn die hier angedeuteten Anschauungen sind bekanntlich gerade im letzten Jahrzehnt mehr und mehr in den Vordergrund getreten und drängen nach weiterer Entwicklung.

Bei dem Versuch, eine Klassifikation der Terpene auf spektrochemischer Grundlage durchzuführen, empfand Brühl selber, daß viele der von ihm angenommenen Formeln recht zweifelhaft und unsicher waren. Dies veranlaßte ihn, sich auch an der rein chemischen Erforschung dieses Gebietes durch eigene experimentelle Untersuchungen (1891 ff.) zu beteiligen. Seine Arbeiten, die sich anfangs auch auf das Menthol und Borneol, sowie deren Ester und andere Umwandlungsprodukte beziehen, konzentrieren sich bald auf die Camphersäure, die Camphocarbonsäure, deren Alkyl- und Acyl-Derivate und die durch Spaltung aus diesen Substanzen hervorgehenden alkylierten und acylierten Campher.

Bei der Camphersäure, deren Natur damals noch nicht aufgeklärt war, stellt er u. a. fest, daß sie zwei Reihen von sauren

Estern bildet und die leichter sich bildenden Isomeren auch leichter verseift werden. Über diese Entdeckung kommt es zu einem Prioritätsstreit mit Wegscheider; ähnliche Versuche mit der Brenzweinsäure führen zu keinen entscheidenden Ergebnissen, doch wird bei dieser Gelegenheit eine gegenseitige Verdrängung von Methyl und Äthyl beobachtet, die auch durch »optische Analyse« nachgewiesen werden kann.

Besonders eingehend hat sich Brühl mit der Camphocarbonsäure beschäftigt, auf die er immer wieder zurückkommt. Die Darstellung dieser Substanz wird wesentlich verbessert, wobei das Natriumamid für synthetische Zwecke in die Terpenchemie eingeführt wird. Dann werden in einer Reihe von Mitteilungen Versuche beschrieben über die Salzbildung der Ester dieser Säure in verschiedenen Medien, über die Reaktionsfähigkeit dieser Salze gegen Alkyl- und Acyl-Haloide, über die Verseifbarkeit der verschiedenen Ester und die Natur der entstehenden Spaltungsprodukte, der Alkyl- und Acyl-campher, über die Halogenierung der Camphocarbonsäureester und verwandter Verbindungen und anderes mehr. Diese Arbeiten sind reich an interessanten Einzelbeobachtungen, aber auch nicht ganz frei von experimentellen Irrtümern, und bestätigen im wesentlichen nur die Erfahrungen, die beim Studium des Acetessigesters und seiner Derivate bereits gesammelt worden waren. Denn gerade einige auffallende Beobachtungen, die anscheinend neue Erkenntnis brachten, konnten bei der Nachprüfung von anderer Seite nicht bestätigt werden¹⁾. Es muß dabei bemerkt werden, daß diese letzten Untersuchungen zum großen Teil in einer Zeit (1902 ff.) ausgeführt wurden, in der Brühl bereits infolge schlechter Gesundheit selber wenig an der Ausführung der Versuche teilnehmen konnte, nach dieser Richtung also im wesentlichen auf die Geschicklichkeit seiner wechselnden Mitarbeiter angewiesen war.

Brühl selber war ein gewandter Experimentator und besaß große Erfahrung in den Methoden der präparativen Chemie. Seine praktische Veranlagung spricht sich in einer ganzen Reihe sinnreicher Apparate und Vorrichtungen aus, die er für besondere Zwecke erdacht hat. Am bekanntesten sind von diesen wohl sein Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum und sein Sublimationsapparat; von den übrigen sei ein Rühr- und Schüttelapparat erwähnt, der das Arbeiten am Rückflußkühler gestattet.

Bei Gelegenheit einer Arbeit zur Verbesserung der Hofmannschen Methode der Dampfdichte-Bestimmung empfiehlt er die Reinigung

¹⁾ Privatmitteilung von Hrn. J. Bredt.

des Quecksilbers durch Chromsäure. Ferner stammen von ihm Vorschriften zur Darstellung von Natriumstaub, zur raschen Gewinnung alkoholfreier Natriumalkoholate, die durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind, und anderes mehr. Vor allem aber darf man nicht vergessen, daß in der ersten Zeit seiner spektrochemischen Forschungen die bequemen Hilfsmittel, über die wir heute verfügen, zum größten Teil noch nicht vorhanden waren, daß Brühl vielmehr selber sein Handwerkszeug Schritt für Schritt vervollkommen mußte und dies mit großem Geschick getan hat. Nur wenig ist darüber veröffentlicht worden; auch das vorzügliche Spektrometer, das er sich nach seinen eigenen Angaben von Max Hildebrand in Freiberg bauen ließ, hat er leider nie beschrieben.

Zuletzt münden die oben erwähnten Untersuchungen über die Camphocarbonsäure in das gleiche Thema ein, das ihn neben der chemischen Optik in der letzten Zeit seines Lebens am meisten gefesselt hat: das Tautomerie-Problem und damit im Zusammenhang die Frage nach dem chemischen Einfluß, den die Natur der Lösungsmittel ausübt.

Schon im Jahre 1892 hat Brühl gelegentlich in den Streit über die Konstitution des Acetessigesters eingegriffen und sich auf Grund einer spektrochemischen Prüfung für die Ketonformel ausgesprochen. Zwei Jahre später erschienen seine »Studien über Tautomerie«, seine Hauptarbeit auf diesem Gebiete. Den Anstoß zu dieser Untersuchung gaben die Arbeiten von Nef über den Acetessigester, die diesen Forscher zu der Auffassung führten, »daß die Begriffe Tautomerie und Desmotropie, sowie auch der Begriff der labilen oder Pseudoformen, . . . keineswegs berechtigt sind und nur einer nicht exakten Kenntnis der Vorgänge, welche in solchen Fällen stattfinden, ihr Dasein verdanken.« Brühl sieht sich veranlaßt, dieser Ansicht entgegenzutreten, und seine gewohnte Gründlichkeit führt ihn alsbald dazu, in systematischer Weise das Problem der Tautomerie, namentlich auch die bekannte Laarsche Hypothese, von einem neuen Standpunkt aus zu untersuchen. An der Hand umfangreicher eigener Beobachtungen zeigt er, wie sich aus den spektrochemischen Konstanten in vielen Fällen die Konstitution der sogenannten tautomeren Verbindungen und ihrer Abkömmlinge eindeutig ableiten läßt, und kann in erwünschtester Weise die Schlüsse, zu denen namentlich Claisen durch die chemische Untersuchung derartiger Substanzen gelangt war, bestätigen. Nefs Anschauung und ebenso die Oszillationshypothese sind damit als unzutreffend gekennzeichnet, und ein neuer, aussichtsvoller Weg zur Bestimmung der Struktur desmotroper Verbindungen ist eröffnet. Die »Studien über Tautomerie« sind ebenso ausgezeichnet

durch die sorgfältige Ausarbeitung der experimentellen Grundlage wie durch die Folgerichtigkeit der Schlüsse und die Klarheit des Gedankenganges. Wenn auch in manchen Einzelheiten die fortschreitende Erkenntnis zu etwas abweichenden Ergebnissen gelangt ist oder noch gelangen wird, so bildet diese Arbeit doch den festen Boden für alle weiteren Forschungen ähnlicher Art und gehört zu dem Besten, was Brühl geschaffen hat. Erwähnt sei noch, daß die heute allgemein geläufigen Ausdrücke »Enol«, »Enolisierung«, »Ketisierung« usw. damals von Brühl eingeführt worden sind.

In der gleichen Richtung bewegen sich die von Brühl auf Veranlassung von Claisen und W. Wislicenus ausgeführten Untersuchungen über die isomeren Formen des Mesityloxyd-oxalsäureesters und des β -Formyl-phenyl-essigesters; hier erwiesen sich allerdings die Verhältnisse so verwickelt, daß ihre völlige Klärung nicht gelang. Noch in seinen letzten Experimentaluntersuchungen behandelt Brühl ein Tautomerie-Problem, indem er unter Anwendung einer ganzen Reihe physikalisch-chemischer Methoden, in erster Linie wieder der spektrochemischen, die Konstitution des Camphocarbonsäureesters und des Acetessigesters, sowie die Vorgänge, die sich bei der Salzbildung derartiger Verbindungen abspielen, endgültig und bis ins Kleinste festzustellen sucht. Auch bei diesen Untersuchungen ist die Methodik vortrefflich, jedoch bedürfen anscheinend die experimentellen Angaben zum Teil einer Nachprüfung, so daß ein abschließendes Urteil über den wahren Wert dieser Arbeiten, die Brühl besonders ans Herz gewachsen waren, noch nicht möglich ist.

Die Hauptbedeutung von Brühls Forschungen über die Natur desmotroper Körper ist darin zu sehen, daß sie zuerst eine Möglichkeit boten, die aus der chemischen Untersuchung solcher Substanzen gezogenen Schlüsse zu kontrollieren, und in ihrer weiteren Entwicklung umgekehrt auch Fingerzeige für die chemische Prüfung abgeben konnten. Ein besonderer Vorzug der neuen Methode liegt dabei darin, daß die Hauptgefahr bei allen Arbeiten auf diesem Gebiete, nämlich die Möglichkeit einer Veränderung während der Untersuchung, auf das Mindestmaß herabgesetzt ist, da bei ihr die Einflüsse fremder Stoffe, der Reagenzien, wegfallen und nur eine freiwillige Umlagerung, deren Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt, in Frage kommen kann.

Allerdings gilt dies nur für homogene Substanzen, denn im Laufe dieser Untersuchungen ergab sich, daß überraschenderweise Lösungsmittel, und zwar auch solche, die man als indifferent anzusehen gewohnt war, je nach ihrer Natur die Konstitution gelöster tautomerer Verbindungen in bestimmter Weise zu beeinflussen vermögen. Zu

diesem wichtigen Schluß sind W. Wislicenus und Brühl ungefähr gleichzeitig und unabhängig von einander gelangt: der erste bei einer chemischen, der andere bei einer optischen Untersuchung des Formylphenylessigesters und des Mesityloxydoxalsäureesters in verschiedenen Medien. So wird z. B. festgestellt, daß Chloroform geeignet ist, Enolformen zu erhalten, und ähnlich, doch zunehmend schwächer, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Bromnaphthalin wirken, während umgekehrt Methyl- und Äthylalkohol stark ketisierende Mittel sind. Mit jugendlichem Feuereifer widmet sich Brühl der Erforschung dieser neuen Erscheinung. Ein Zusammenhang zwischen der tautomerisierenden und der dissoziierenden und dielektrischen Kraft der Medien wird wahrscheinlich gemacht, wenn auch ein zahlenmäßiger Vergleich keine strenge Proportionalität zwischen den verschiedenen Größen ergibt. Aber auch mit der Verdampfungs-, Disgregations-, Schmelz- und spezifischen Wärme sucht Brühl die »Medialenergie«, wie er die neuartige Betätigungsform der Lösungsmittel bezeichnet, in Beziehung zu setzen und zeigt, daß sich im großen und ganzen alle diese Konstanten bei den einzelnen Lösungsmitteln in gleichem Sinne wie das Tautomerisationsvermögen ändern oder mit anderen Worten, daß die ketisierende Kraft der Medien um so größer zu sein pflegt, je höher deren wärmeenergetische Konstanten sind. Auf die weiteren Betrachtungen, die Brühl hieran anschließt, kann hier nicht eingegangen werden. Bemerkt sei nur noch, daß nach seiner Auffassung die Ursache der tautomerisierenden Kraft der Medien im wesentlichen in deren Dissoziationsvermögen zu suchen ist; auch entwickelt er eine Vorstellung, die diesen Zusammenhang in anschaulicher Weise verständlich macht. Wie weit sich diese und andere, damit zusammenhängende Gedanken für die Chemie fruchtbar erweisen werden, kann erst die Zukunft lehren; Anregungen zu weiteren Forschungen auf diesem Felde bieten sie jedenfalls in Hülle und Fülle.

Freilich läßt sich nicht verkennen, daß Brühl auch bei seinen Untersuchungen über Tautomerie² und den Einfluß der Lösungsmittel auf diese Erscheinung nicht immer unbefangen die Leistungsfähigkeit der rein chemischen und der physikalisch-chemischen Methoden gegen einander abwägt, sondern dazu neigt, jene, wie z. B. die Eisenchlorid-Reaktion, allgemein als unsicher, diese aber als ausschlaggebend zu betrachten. Hierzu kommt eine gewisse Voreingenommenheit gegenüber der Anschauung, daß Gleichgewichte der verschiedenen Formen desmotroper Verbindungen sowohl in homogenem Zustand wie in Lösung bestehen können; denn er ist der Ansicht, daß in allen Fällen ein einheitlicher Endzustand erstrebt wird und nur die Zeit, die hierzu nötig ist, mit der Natur der Substanz und des Mediums wechselt. Wo Brühl auf dem Gebiet der Tautomerieerscheinungen im einzelnen

geirrt hat, ist es regelmäßig eine Folge dieser beiden Eigentümlichkeiten, durch die er in der Beurteilung der Verhältnisse unbewußt beeinflusst wurde.

Nur die Grundlinien und Hauptergebnisse von Brühls Arbeiten konnten im Vorstehenden angedeutet werden. Aber dies mag hinreichen, um die Eigenart seiner Forschertätigkeit, um seine Stärke und seine Schwäche erkennen zu lassen. Intuitives Erfassen gesetzmäßiger Zusammenhänge vereinigte sich bei ihm mit peinlichster Sorgfalt und Gründlichkeit in der Kleinarbeit. Nur ein Mann von diesen Gaben konnte aus dem Gewirr widersprechender Angaben das Gebäude der Spektrochemie in seiner reichen Gliederung erstehen lassen und dabei gleichzeitig dessen Fundamente durch eine Unsumme eigener, in sich gleichwertiger Beobachtungen für alle Zeiten festlegen. Schwächer entwickelt war dagegen bei Brühl, der nach seinen Anlagen in letzter Linie mehr Physiker als Chemiker war, die spezifisch chemische Phantasie, das Feingefühl für die Möglichkeit oder Wahrscheinlichkeit chemischer Vorgänge und Formeln. Daher war ihm nur selten voller Erfolg beschieden, sobald er den Boden der reinen Chemie betrat, obwohl er deren äußeres Rüstzeug durchaus beherrschte. Dem Physiker in ihm galten die Gesetze der Zahlen alles. Sobald er eine zahlenmäßige Beziehung zwischen einer physikalischen Konstante und dem chemischen Bau von Verbindungen durch eine genügende Zahl einwandfreier Beobachtungen sicher festgestellt hatte, hielt er an der gewonnenen Erkenntnis mit der größten Zähigkeit fest und war geneigt, etwa entgegenstehende Beobachtungen von anderer Seite als irrig anzusehen. Ohne diesen starken Glauben auf der einen und diese Skepsis auf der anderen Seite hätte Brühl oft nicht den Mut haben können, neue Gesetze und Regeln zu verkünden, die sich später bewährten; aber er wurde auch — namentlich in der letzten Zeit seines Lebens — mitunter dadurch gehindert, neuen Zusammenhängen nachzuspüren und seine Grundideen weiter zu entwickeln. Nach Brühls Überzeugung hatte sich die unberechenbare und unzuverlässige jüngere Schwester Chemie in Zweifelsfällen stets der älteren, verständigeren Schwester Physik zu fügen; dieser Grundsatz ist die Quelle von Brühls großen Entdeckungen und kleinen Irrtümern Zeit seines Lebens geblieben.

Es ist eine müßige, weil nicht zu beantwortende Frage, was Brühl hätte leisten können, wenn sich sein Leben anders gestaltet hätte; wenn seine Arbeitsfähigkeit nicht so stark durch Krankheit beeinträchtigt worden wäre, oder wenn er als Leiter eines größeren Instituts einerseits über eine Schar von Mitarbeitern verfügt, aber andererseits alle die mit einer solchen Stellung verbundenen Lasten

zu tragen gehabt hätte. Jedenfalls aber unterliegt es keinem Zweifel, daß sein Lebenswerk, so wie es geworden, ungewöhnlich inhaltsvoll und originell ist und noch starke Nachwirkungen von ihm ausgehen werden. Wohl erscheint es auf den ersten Blick einseitig, doch gilt dies nur insofern, als ein leitender Gedanke sich durch alle seine Arbeiten hindurchzieht, denn dieser Grundgedanke nimmt in der Ausführung so viele Gestalten an und wird mit so vielen anderen verknüpft, daß bei näherer Betrachtung innerhalb der gegebenen Grenzen die Einseitigkeit zur Vielseitigkeit wird. Vor allem aber hat er wie wenige den Nutzen physikalischer Methoden auch für die organische Chemie dargetan und wird stets zu den Führern auf diesem Grenzgebiet zählen.

Das Leben hat Brühl manches versagt, aber es hat ihm den höchsten Wunsch des Forschers erfüllt: eigene Wege zu finden und der Wissenschaft neues Land zu erschließen. Darum hat das stolze Wort des Horaz:

»non omnis moriar multaue pars mei
vitabit Libitinam«

auch für ihn Geltung. Manches von dem, was er gefunden, wird in Vergessenheit sinken, anderes in den Schatz der Wissenschaft übergehen, ohne daß man seiner dabei noch gedenkt; aber der Schöpfer der Spektrochemie wird in der Geschichte der Chemie als einer ihrer Meister fortleben.

K. Aurers.

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen von J. W. Brühl.

A. Abhandlungen.

1871. 1. Über einige Derivate des Piperidins. B. 4, 738—741.
1875. 2. Die Konstitution der ganz substituierten Amido- und Phosphidosäuren. Verbindungen eines fünfwertigen Stickstoffs und Phosphors. A. 177, 199—227.
3. Dasselbe. Auszug. B. 8, 479—487.
1876. 4. Über substituierte Amidosäuren. B. 9, 34—42.
5. Über Dampfdichte-Bestimmungen. B. 9, 1368—1376.
1879. 6. Über die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der Dampfdichte-Bestimmung in der Barometerleere. B. 12, 197—204.
7. Ein Verfahren zur Reinigung des Quecksilbers. B. 12, 204—206.
8. Darstellung des Divaleryls. B. 12, 315—320.
9. Reinigung des Quecksilbers. B. 12, 576—577.
10. Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Konstitution. I. B. 12, 2135—2148.

- 1880.** 11. Die chemische Konstitution organischer Körper in Beziehung zu deren Dichte und ihrem Vermögen, das Licht fortzupflanzen. I. A. **200**, 139—231.
 12. Dasselbe. II. A. **203**, 1—63.
 13. Dasselbe. III. A. **203**, 255—285.
 14. Dasselbe. Nachtrag zu III. A. **203**, 363—368.
 15. Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körper und ihrer chemischen Konstitution. II. B. **13**, 1119—1130.
 16. Dasselbe. III. B. **13**, 1520—1535.
- 1881.** 17. Zur Benzolformel. B. **14**, 1302—1306.
 18. Die optischen Untersuchungen des Hrn. Janowsky. B. **14**,^{*} 1306—1310.
 19. Die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften organischer Körper und ihrer chemischen Konstitution. IV. B. **14**, 2533—2539.
 20. Über die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäure-äther. B. **14**, 2736—2744.
 21. Über die Molekularrefraktion der Methacrylsäure und der Crotonsäure. B. **14**, 2797—2801.
 22. Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien **84**, II, 817—875; M. **2**, 716—774.
- 1882.** 23. Die chemische Konstitution organischer Körper in Beziehung zu deren physikalischen Eigenschaften. IV: Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Äußerungen flüssiger Kohlenstoffverbindungen. A. **211**, 121—178.
 24. Berichtigung zu Nr. 23. A. **211**, 371—372.
- 1885.** 25. Über die Erhaltung der öffentlichen Bronzedenkmäler. Dinglers Polytechn. Journ. **243**, 251—256.
- 1886.** 26. Untersuchungen über die Molekularrefraktion organischer flüssiger Körper von großem Farbenzerstreuungsvermögen. A. **235**, 1—106.
 27. Dasselbe. Auszug. B. **19**, 2746—2762.
 28. Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln. A. **236**, 233—290.
 29. Dasselbe. Auszug. B. **19**, 2821—2837.
 30. Über Hrn. Julius Thomsens vermeintliche Aufklärung der Molekularrefraktions-Verhältnisse. B. **19**, 3103—3108.
- 1887.** 31. Kritik der Grundlagen und Resultate der sogenannten Theorie der Bildungswärme organischer Körper. J. pr. [2] **35**, 181—204, 209—236.
 32. Über Hrn. Julius Thomsens sogenannte Theorie der Bildungswärme organischer Körper. B. **20**, 562—567.
 33. Über den Einfluß der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper. Ein Beitrag zur Erforschung der Konstitution der Benzol- und der Naphthalinverbindungen. Ph. Ch. **1**, 307—361.
 34. Dasselbe. Auszug. B. **20**, 2288—2311.

1888. 35. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. I. B. 21, 145—179.
36. Dasselbe. II. B. 21, 457—477.
37. Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum. B. 21, 3339—3342.
1889. 38. Apparat zum Ausfrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft. B. 22, 236—238.
39. Sublimations-Apparate. B. 22, 238—240.
1890. 40. Verbesserung an meinem Apparat zum Reagieren in der Kälte und unter Luftabschluß. B. 23, 1460—1461.
41. Über die Konzentration der Sonnenstrahlen für chemische Reaktionen. B. 23, 1462.
1891. 42. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes zähflüssiger Substanzen. B. 24, 182—183.
43. Über die Messung der Brechungsexponenten bei höheren Temperaturen mittels des Totalreflektometers. B. 24, 286—298.
44. Die Brechungsindices des Wassers. B. 24, 644—649.
45. Notiz über Alkoholate. (Mit H. Biltz.) B. 24, 649—650.
46. Über die Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen und den Strukturformeln der Alkylenoxyde, des Acetaldehyds und seiner Polymeren, des Trimethylens und des Benzols. B. 24, 650—656.
47. Über die Beziehungen zwischen den spektrometrischen Konstanten und der chemischen Konstitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols. B. 24, 656—668.
48. Über die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung. Ph. Ch. 7, 1—33.
49. Dasselbe. Auszug. B. 24, 1815—1822.
50. Über die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen. Phys. Chem. 7, 140—193.
51. Dasselbe. Auszug. B. 24, 1823—1832.
52. Über das Pyron. B. 24, 2450—2455.
53. Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes zähflüssiger Substanzen. B. 24, 2455—2457.
54. Über einen heizbaren Vakuumexsiccator. B. 24, 2457—2459.
55. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. III. B. 24, 3373—3416.
56. Dasselbe. IV. B. 24, 3701—3737.
1892. 57. Dasselbe. V. B. 25, 142—151.
58. Dasselbe. VI. B. 25, 151—174.
59. Zur Kenntnis des Acetessigäthers. B. 25, 366—370.
60. Über einen Alkohol des Antipyrins. B. 25, 395—397.
61. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. VII. B. 25, 547—551.
62. Dasselbe. VIII. B. 25, 1788—1796.
63. Dasselbe. IX. B. 25, 1796—1813.

64. Über die Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Antipyrin. B. 25, 1869—1875.
65. Über das Trimethylen. B. 25, 1952—1956.
66. Über Camphen und Camphersäure; eine Antwort an Hrn. Wallach. B. 25, 2087—2095.
67. Über Dipropargyl und Benzol. B. 25, 2638—2646.
1893. 68. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. X. B. 26, 284—292.
69. Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonensäuren.
 - I. Über die Ester der Methyl-bernsteinsäure (Brenzweinsäure). (Mit R. Braunschweig.) J. pr. [2] 47, 274—300.
70. Dasselbe. Auszug. B. 26, 337—345.
71. Die Spektrochemie des Stickstoffs. B. 26, 806—809.
72. Die Ester der Camphersäure. B. 26, 1097—1099.
73. Über einige Eigenschaften und die Konstitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen. B. 26, 2508—2520.
1894. 74. Berichtigung zu Nr. 73. B. 27, 805.
75. Neue Beiträge zur Frage nach der Konstitution des Benzols. J. pr. [2] 49, 201—294.
76. Dasselbe. Auszug. B. 27, 1065—1083.
77. Berichtigung zu Nr. 75. J. pr. [2] 49, 503.
78. Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin. B. 27, 1347.
79. Studien über Tautomerie. J. pr. [2] 50, 119—221.
80. Dasselbe. Auszug. B. 27, 2378—2398.
81. Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen. (Mit O. Aschan.) B. 27, 2398—2404.
1895. 82. Über Esterifizierung und Verseifung. B. 28, 1913—1914.
83. Spektrochemie des Stickstoffs. I. Ph. Ch. 16, 193—225.
84. Dasselbe. II. Ph. Ch. 16, 226—241.
85. Dasselbe. Auszug von I und II. B. 28, 2388—2393.
86. Dasselbe. III. Ph. Ch. 16, 497—511.
87. Dasselbe. Auszug von III. B. 28, 2393—2399.
88. Dasselbe. IV. Ph. Ch. 16, 512—524.
89. Dasselbe. Auszug von IV. B. 28, 2399—2406.
90. Über das Wasserstoffhyperoxyd. B. 28, 2847—2866.
91. Über die Konstitution des Wassers und die Ursachen seiner Dissoziationskraft. Ph. Ch. 18, 514—518.
92. Dasselbe. Auszug. B. 28, 2866—2868.
93. Nochmals über Esterifizierung und Verseifung. B. 28, 2868—2869.
94. Über das Benzolproblem. B. 28, 2981—2986.
1896. 95. Spektrochemische Untersuchung des α - und β -mesityloxyd-oxalsäuren Methyls und Äthyls von Claisen. Vorläufiger Bericht. A. 291, 137—146.
96. Spektrochemische Untersuchung des α - und β -Formyl-phenyl-essigesters. Vorläufiger Bericht. A. 291, 217—225.
97. Stereochemisch-spektroskopische Versuche. I. Ph. Ch. 21, 385—413.
98. Dasselbe. Auszug. B. 29, 2902—2913.

1897. 99. Spektrometrische Bestimmungen. B. 30, 158—162.
 100. Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser. B. 30, 162—172.
 101. Über acylierte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage. B. 30, 816—821.
 102. Spektrochemie des Stickstoffs. V. Ph. Ch. 22, 373—409.
1898. 103. Dasselbe. VI. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs im homogenen flüssigen und gasförmigen Zustande. Ph. Ch. 25, 577—650.
 104. Dasselbe. Auszug. B. 31, 1350—1370.
 105. Dasselbe. VII. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs in gelöstem Zustande. Ph. Ch. 26, 47—76.
 106. Dasselbe. Auszug. B. 31, 1465—1477.
 107. Über die Ursachen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel. Ph. Ch. 27, 319—322.
1899. 108. Notiz über die Konstitution des Hydroxylamins. B. 32, 507—508.
 109. Physikalische Eigenschaften einiger Campherarten und verwandter Körper. B. 32, 1222—1236.
 110. Über Alkyl-diazourethane (sogenannte Nitroso-alkylurethane). B. 32, 2177—2178.
 111. Über die ungesättigten und aromatischen Verbindungen. A. 308, 203—212.
 112. Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange. Ph. Ch. 30, 1—63.
 113. Dasselbe. Vorläufige Mitteilung. B. 32, 2326—2331.
1900. 114. Antwort an Hrn. Hantzsch. B. 33, 122.
 115. Notiz über Wasserstoffhyperoxyd. B. 33, 1709.
 116. Über tautomere Umwandlungen in Lösungen. Ph. Ch. 34, 31—61.
1902. 117. Über die Konstitution des sogenannten Nitroso-urethans. B. 35, 1148—1152.
 118. Neuere Versuche $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{mit} \\ \text{über} \end{smallmatrix} \right\}$ Camphocarbonsäure. I. B. 35, 3510—3519.
 119. Dasselbe. II. B. 35, 3619—3633.
 120. Dasselbe. III. B. 35, 4030—4040.
 121. Dasselbe. IV. B. 35, 4113—4119.
1903. 122. Dasselbe. V. B. 36, 668—673.
 123. Dasselbe. VI. B. 36, 1205—1213.
 124. Dasselbe. VII. B. 36, 1722—1732.
 125. Bemerkungen zu der Abhandlung von Rupe, über den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen. A. 328, 256—259.
 126. Über das optische Verhalten und die Konstitution der Nitroso-alkylurethane und des Anthranils. B. 36, 3634—3645.
 127. Neuere Versuche über Camphocarbonsäure. VIII. B. 36, 4272—4294.
 128. Berichtigung zu meiner Mitteilung über das optische Verhalten und die Konstitution der Nitroso-alkylurethane und des Anthranils. B. 36, 4294—4295.

1904. 129. Metallorganische Synthesen der Acylcampher. B. 37, 746—761.
 130. Chemische und physikalische Eigenschaften und Konstitution der Acylcampher. B. 37, 761—773.
 131. Über einen Schüttel- und Rühr-Apparat. B. 37, 918—924.
 132. Über Alkoholate. B. 37, 2066—2068.
 133. Über neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen. B. 37, 2069—2080.
 134. Untersuchungen in der Camphergruppe. I. B. 37, 2156—2163.
 135. Dasselbe. II. B. 37, 2163—2178.
 136. Über das physiologische Verhalten einiger Campherderivate. B. 37, 2178—2183.
 137. Physiko-chemische Untersuchungen der Camphocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I. (Mit H. Schröder.) B. 37, 2512—2524.
 138. Dasselbe. II. (Mit H. Schröder.) B. 37, 3943—3958.
 139. Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I. (Mit H. Schröder.) Aus d. Verhandl. d. Naturhist.-medizin. Vereins in Heidelberg. Neue Folge. Bd. 8, Heft 1. Ph. Ch. 50, 1—42.
1905. 140. Dasselbe. II. (Mit H. Schröder.) Aus Verh. usw., Bd. 8, Heft 2. Ph. Ch. 51, 1—18.
 141. Dasselbe. III. (Mit H. Schröder.) Aus Verh. usw., Bd. 8, Heft 2. Ph. Ch. 51, 513—541.
 142. Über Natracetessigester und Bildung analoger Salze in Lösungen. (Mit H. Schröder.) B. 38, 220—226.
 143. Bemerkungen zu der Abhandlung von Hans Rupe und Gunnar Frisell über Cinnamal-campher und seine Reduktionsprodukte. B. 38, 760—761.
 144. Über die desmotrope Form der Körper vom Typus des Acetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien (Mit H. Schröder.) B. 38, 1868—1873.
 145. The Development of Spectro-Chemistry. Vortrag. Proc. Roy. Inst. of Great Britain 18, 122—137.
1907. 146. The Optical Influence of Contiguity of Unsaturated Groups. Soc. 91, 115—122.
 147. Die optischen Wirkungen an einander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen. I. B. 40, 878—902.
 148. Dasselbe. II. B. 40, 1153—1162.
 149. Bemerkungen zu Otto Schmidts Beiträgen zur Spektrochemie des Stickstoffs. Ph. Ch. 59, 507—512.
1908. 150. Über das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthenoidgruppen. B. 41, 3712—3720.
1912. 151. Spektrochemie des Stickstoffs. VIII.¹⁾
 152. Dasselbe. IX.¹⁾

¹⁾ Aus dem Nachlasse. Erscheint demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

B. Bücher und Broschüren.

1897. Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie von C. Schorlemmer, fortgesetzt von Jul. Wilh. Brühl. 3. verb. Auflage. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Ossian Aschau. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.
1896. Lehrbuch der organischen Chemie von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, fortgesetzt von Jul. Wilh. Brühl. Dritter Teil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschau. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.
1898. Dasselbe. Vierter Teil.¹⁾
1899. Dasselbe. Fünfter Teil.²⁾ } Mit E. Hjelt und O. Aschau.
1901. Dasselbe. Sechster Teil.³⁾ }
- Dasselbe. Siebenter Teil. Mit E. Hjelt, O. Aschau, O. Cohnheim, O. Emmerling und E. Vahlen.
1905. Die Entwicklung der Spektrochemie⁴⁾. Berlin. Verlag von Julius Springer.

¹⁾ Erschien auch als Sonder-Abdruck unter dem Titel: Chemie der fünf-gliedrigen heterocyclischen Systeme mit Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Stickstoff-Atomen. 1898.

²⁾ Erschien auch als Sonder-Abdruck unter dem Titel: Chemie der sechs-gliedrigen heterocyclischen Systeme. 1899.

³⁾ Die erste Hälfte erschien auch als Sonder-Abdruck unter dem Titel: Die Pflanzen-Alkaloide. 1900.

⁴⁾ Deutsche Übersetzung des Vortrags, den Brühl vor der Royal Institution zu London am 26. Mai 1905 gehalten hatte. Vergl. Nr. 145 unter A.

Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I.
 2 » » » » » II.
 3 » » » » » III.

A.

- Adamla, J., s. Windaus, A.
 Albertini, A., s. Kaufmann, A.
 Alexander, P., Bestandteile von *Parthenium argentatum* Gray, d. Stammpflanze d. Guayule-Kautschuks 2 2320.
 Anderson, E., s. Diels, O.
 Anderson, R., s. Leuchs, H.
 Anger, E., s. Kötzt, A.
 Anschütz, R., Nekrolog auf L. Kinnicutt 3 3567.
 Aoki, Y., s. Majima, R.
 Asahina, Y., s. Willstätter, R.
 Autenrieth, W., Einw. von PSCl_3 auf alkal. Lsgg. d. Phenole 3 3754.
 Auwers, K., Hydroaromat. Verbb.: Carbonsäure aus d. Semibenzol-Gruppe 1 588; Chlorderivv. von hydroaromat. Ketonen u. Semibenzolen 1 788; Spektrochemie d. Enole u. Enol-Derivv. 3 3514; spektrochem. Verh. u. Konstitut. d. Acetessigesters 3 3525; Spektrochemie ungesätt. Verbb. 3 3679; einfach. Bild.-Weise von Oxy-hydrindonen 3 3692; Nekrolog auf J. W. Brühl 3 3757.
 Auwers, K., u. Müller, K., Hydroaromat. Verbb.: Kohlenwasserstoff C_9H_{12} d. Semibenzol-Reihe 2 1595.

B.

- Bachran, F., s. Stähler, A.
 Balatschinsky, G., s. Ipatiew, W.
 Bally, O., u. Scholl, R., Einw. von Glycerin u. Schwefelsäure auf amidierte u. auf stickstofffreie Verbb. d. Anthracen-Reihe: Benzanthron u. seine Redukt.-Prodd., nebst Bemerkk. üb. Namenbild. u. Ortsbezeichn. hochgegliedert. Ring-systeme d. Anthracen-Reihe 2 1656.
 Bamberger, E., *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd 2 1966; Beziehh. zwisch. Bisnitroso-Verbb. u. Aryl-nitrosohydroxylaminen 3 3066; Berichtig. ein. älter. Angabe üb. Phenyl-methyl-triazol 3 3564; Cazeneuve's Diphényl-carbodiazon u. d. Diphényl-carbazon 3 3743.
 Bartholomäus, E., s. Fischer, H.
 Baudisch, O., Nitrat- u. Nitrit-Assimilat. 1 1009.
 Bauer, H., u. Dieterle, H., Natur d. Kohlenstoffdoppelbind. III. Bromide d. Anisal-cinnamal-acetons 2 2691; Pyrazolin-Umlager. ungesätt. Hydrazone 2 2697.
 Beck, Th., s. Fichter, F.
 Becker, B., s. Fichter, F.

- Benary, E., Synth. von Pyridin-Deriv. aus Dichlor-äther u. β -Aminocrotonsäureester 1 489; Synth. von Pyrrol- u. Furan-Deriv. aus Dichlor-äther, Acetessigester u. Ammoniak 1 493; Einw. von Halogenfettsäurehalogeniden auf Malonester. II. Synth. d. Tetramsäure 2 1759.
- Benda, L., *p*-Nitranilin-arsinsäure 3 3293; *p*-Phenylendiamin-arsinsäure 3 3300; [*o*-Amino-phenyl]-arsinsäure (*o*-Arsanilsäure) 3 3304; [Nitro-3-oxy-4-phenyl]-arsinsäure 3 3449; [Amino-4-oxy-3-phenyl]-arsinsäure u. der. Redukt.-Prodd. 3 3578; s. a. Bertheim, A.
- Benda, L. u. Bertheim, A., [Nitro-oxy-aryl]-arsinsäuren 3 3445.
- Bergner, E., s. Sieverts, A.
- Bertheim, A., Deriv. d. [*p*-Amino-phenyl]-arsenoxys 1 1070; Nitro-u. Amino-arsanilsäure 3 3092; s. a. Benda, L., u. Ehrlich, P.
- Bertheim, A., u. Benda, L., Konstitut. d. »isomer. [Amino-phenyl]-arsinsäure« u. d. Michaelisschen [Nitro-phenyl]-arsinsäure 3 3297.
- Beyer, J., s. Hilpert, S.
- Biilmann, E., Isomerie u. Polymorphie (I.) 1 827; (II.) 3 3152.
- Biltz, H., u. Krebs, P., Hypokaffein u. sein Abbau 1 282.
- Biltz, H., u. Seydel, K., Neue Darst. von Diphenyl-amino-methan 1 411.
- Biltz, H., u. Topp, E., Kaffolid-Abbau: d. Diäthyl-7,9-[harnsäure-4,5-glykols] 2 1511; d. Dimethyl-3,7-harnsäure u. d. Theobromins 2 1524.
- Binz, A., u. Mandowsky, K., Theorie d. Indigo-Färbung. 2 1225.
- Bistrzycki, A., Paulus, J., u. Perrin, R., Kondensat. von *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit Phenolen u. Phenoläthern 2 2596.
- Blum, L., u. Koppel, M., Bild. von Methyl-propyl-keton aus Diäthyl-essigsäure im tier. Organismus 3 3576.
- Blumann, A., u. Zeitschel, O., Abbau d. Nerols u. seine Konstitut. 2 2590.
- Blumberg, P., s. Diels, O.
- Blumenthal, H., s. Stock, A.
- Böhmer, R., s. Fischer, E.
- Bonsdorff, W., Prodd. d. trockn. Destillat. d. pinsaur. Calciums 3 3208.
- Bornhardt, C., s. Schlenk, W.
- Borsche, W., δ -Phenyl-valeryl-ketone u. δ -Phenyl-valeriansäure 2 2594; Tetrahydro piperin u. Tetrahydropiperinsäure 3 2942.
- Borsche, W., u. Wollemann, J., Diphenyl-1,10-decan u. ein Verf. zur Darst. ω,ω' -diaryliert. Fett-Kohlenwasserstoffe 3 3185.
- Brachmann, K., s. Störmer, R.
- Brand, K., Zwei neue Formen d. Nitro-2-hydroxylamino-6-toluols 2 2045.
- Braß, K., s. Pummerer, R.
- Braun, J. v., Relat. Festigk. d. Pyrrolidin-Ring. 2 1252.
- Braun, J. v., u. Deutsch, H., *prim.* [Hexen-4-yl]-jodid 3 3062; Halogenverbb. d. *norm.* Butan-Reihe 3 3699.
- Braun, J. v., Deutsch, H., u. Kruber, O., Synthth. in d. fettaromat. Reihe (II.) 3 2867.
- Braun, J. v., u. Sobeeck, W., Aliphat. Halogenverbb. aus α -Pipicolin 1 1039; Darst. von Chlor- u. Bromverbb. aus organ. Basen 2 1464; Grignardsche Reakt. u. ihr. Anwend. auf Dihalogenverbb. (I.) 2 1918; Darst. u. Aufspalt. d. Dihydro-indols 2 2158; *prim.* Dinitro-, Nitro-nitrit- u. Dialdoxim-Verbb. d. Fettreihe 2 2526.
- Breitwieser, W., s. Zincke, Th.
- Brigl, P., s. Sachs, E.
- Brossa, A., s. Willstätter, R.
- Brune, R., s. Zincke, Th.
- Brunel, R., Gleichgew. zwisch. *i*-Butyl- u. *tert.* Butylbromid bei höher. Temp. 1 1000.
- Budy, K., s. Herzog, J.

- Bülow, C., Konstitut. d. sog. Pyrazolin-carbonsäuren Ed. Buchners **3** 3710.
- Bülow, C., u. Göller, H., [Arylamino-azo]-aceton-dicarbonsäureester u. der. stellungsisom. Kondensat-
Prodd. mit Hydrazinen **3** 2835.
- Bülow, C., u. Haas, K., Reakt. d. Diazoverb. aus d. [*p*-Amino-benzol-azo]-salicylsäure **1** 601.
- Bülow, C., u. Hecking, A., *o*-[Arylamino-azo]-verb. heterocycl. Phenole: Methyl-3-[arylamino-azo]-4-oxy-5-*i*-oxazole **1** 238; Umwandl. d. [Arylamino-azo]-*i*-oxazolone in [Azo]-pyrazolone **1** 467.
- Bürgin, J., s. Rupe, H.
- Busch, M., u. Limpach, O., Intramol. Umlagerung. (von Thiodiazolon-anilen in Endoxy-triazolthiole) **1** 560; Carbamid-Derivv. d. Phenylhydrazins **2** 1573.
- Bygdén, A., Tetraalkyl-silicane **2** 2640.
- C.**
- Caland, P., s. Holleman, A. F.
- Ciamician, G., u. Silber, P., Chem. Lichtwirkk. XIX. Verh. von Aceton geg. Methyl- u. Äthylalkohol **2** 1280; XX. Einw. d. Diäthyläthers auf Ketone **2** 1554; XXI. Photochem. Verh. von Benz- u. Zimtaldehyd. Benzophenon + Benzaldehyd bezw. Dihydrokollidin-dicarbonsäureester. Chinaldin + Aceton **2** 1558.
- Claß, M., Sulfinsäur. Diazonium **2** 1415.
- Claisen, L., Darst. von α -Methyl-*i*-oxazol aus d. Acetalen d. Tetrolaldehyds **1** 1161.
- Clar, K., s. Staudinger, H.
- Clarke, C. H., u. Francis, F., Neue Methode zur Darst. von Derivv. d. α -Cyan-acrylsäure **1** 273.
- Clarke, F. W., Thorpe, T. E., Ostwald, W., u. Urbain, G., Jahresber. d. Internat. Atomgew.-Kommiss. für 1911 **1** 1.
- Colman, J., s. Gabriel, S.
- Cramer, K., s. Willstätter, R.
- Cross, C. F., Mercerisiert. Cellulose **1** 153.
- Czako, E., s. Staudinger, H.
- D.**
- Däge, H., s. Steinkopf, W.
- Dafert, F., u. Miklausz, R., Entgegn. an Ruff u. Görges bzgl. Verbb. aus N, Li u. H **1** 809.
- Daniel, K., u. Nierenstein, M., Verwend. von Carbalkyloxy-Derivv. für d. quantit. Bestimm. von Hydroxylen **1** 701.
- Dennstedt, M., Neuere Fortschritte auf d. Gebiete d. forensisch. Chemie (Vortrag) **1** 5.
- Deutsch, H., s. Braun, J. v.
- Dickhäuser, F., s. Pschorr, R.
- Dieckmann, Th., s. Hilpert, S.
- Dieckmann, W., Isomerie u. Desmotropie beim Diphenyl-3,5-cyclohexanon-1-carbonsäureäthylester-4 **1** 975; Acylier. von Oxalyl-benzylcyanid u. -äthylencyanid **1** 981.
- Dieckmann, W., u. Fischer, K. v., 1,5-Diketone **1** 966.
- Diels, O., u. Anderson, E., Benzal-diacyl (I.) **1** 883.
- Diels, O., u. Blumberg, P., Darst. von Cholesterin-äthern **3** 2847.
- Diels, O., u. Fritzsche, P., Azo-dicarbonsäureester **3** 3018.
- Diels, O., u. Gollmann, R., Acylier. u. Alkylier. d. Cyan-amids **3** 3158.
- Diels, O., u. Jöhlin, J., Darst. von Keton-alkoholen **1** 403.
- Diels, O., u. Köllisch, A., Diacetyl: Diacetyl-[monophenyl-hydrazone] u. ihr. Verwendbark. für Kondensat. **1** 263.
- Diels, O., u. Okada, H., Einw. einiger Säurechloride auf Kaliumnitrat; Bild. von Säureanhydriden **3** 3333.

Diepolder, E., Derivv. d. Dimethyl-1,2-benzols. (II.) 2 2498.
 Dieterle, H., s. Bauer, H.
 Dittrich, M., Hilfsmittel bei d. Titrat. d. Eisenoxyduls in Silicaten nach Pebal-Dölter 1 990.
 Dowgelewitsch, N., s. Ipatiew, W.
 Drauzberg, W., s. Thoms, H.
 Dürschnabel, K., s. Weil, H.

E.

Ebert, E., s. Stobbe, H.
 Ebler, E., u. Fellner, M., Darst. kolloid. Kieselsäure 2 1915; Anreicher. u. Isolier. radioakt. Subst. dch. »fraktioniert. Adsorpt.« 2 2332.
 Edlbacher, S., s. Scholl, R.
 Ehrhart, O., s. Hofmann, K. A.
 Ehrlich, F., Vergär. d. Tyrosins zu β -[Oxy-4-phenyl]-äthylalkohol (Tyrosol) 1 139; Bild. von Fumarsäure dch. Schimmelpilze 3 3737.
 Ehrlich, F., u. Jacobsen, K., Umwandl. von Aminosäuren in Oxy-säuren dch. Schimmelpilze 1 888.
 Ehrlich, P., u. Bertheim, A., Redukt.-Prodd. d. Arsanilsäure u. ihr. Derivv. II. *p,p'*-Diamino-arsenobenzol 2 1260.
 Einhorn, A., Acylierte Salicylo-salicylsäuren 1 431.
 Einhorn, A., Rothlauf, L., u. Seuffert, R., Acyliert. Salicylsäuren 3 3309.
 Eisenlohr, F., Spektrochemie von Nebenvalenzen 3 3188.
 Eller, W., s. Emmert, B.
 Emde, H., Propenyl-benzol aus Cinnamyl-ammoniumsalzen 3 3224.
 Emmert, B., u. Eller, W., Metallorgan. Esterverb. I. Jodzinn-esterverb. 2 2328.
 Engelhardt, A., s. Traube, W.
 Ephraim, F., Verss. zur Darst. opt.-akt. Phosphorverb. 1 631; Diamido-thiophosphorsäure 3 3414.
 Ephraim, F., u. Lasocki, E., Nitrosulfamid u. Sulfohydrazid 1 395.

Ephraim, F., u. Piotrowski, H., Einw. von Schwefeldioxyd auf Ammoniak 1 379; Einw. von Schwefel u. schwefelhalt. Verb. auf Hydrazin 1 386.
 Ephraim, F., u. Sackheim, M., Hydrazido-phosphorsäure 3 3416.
 Ephraim, F., u. Stein, R., Thiophosphate u. Thiophosphite 3 3405.

F.

Fabinyi, R., u. Széki, T., Nitrosoverb. d. Oxy-hydrochinon-dimethyläthers u. Derivv. ders. 2 2293.
 Feist, F., Ringsynth. d. Pyromellitsäure 1 185.
 Fellner, M., s. Ebler, E.
 Fichter, F., Nekrolog auf R. Fittig 2 1339.
 Fichter, F., u. Beck, Th., Elektrolyt. Redukt. nitriert. Rhodanbenzole 3 3636.
 Fichter, F., u. Becker, B., Bild. von Harnstoff dch. Erhitz. von Ammonium-carbaminat 3 3473; Bild. symm. dialkyliert. Harnstoffe dch. Erhitzen d. entspr. Carbamate 3 3481.
 Fischer, E., Mikropolarisat. 1 129; Acetohalogen-glykosen u. d. *p*-Bromphenylosazone von Maltose u. Melibiose 2 1898.
 Fischer, E., u. Böhner, R., Verwandl. d. Glutaminsäure bezw. Pyrolidon-carbonsäure in Prolin 2 1332.
 Fischer, E., u. Slyke, D. van, Verwandl. d. Pyrrol- α -carbonsäure 3 3166.
 Fischer, E., u. Zach, K., Neue Synth. von Basen d. Zuckergruppe 1 132.
 Fischer, F., s. Tiede, E.
 Fischer, F., u. Froböse, V., Fraktioniert. Krystallisat. u. Atomgew. d. Argons 1 92.
 Fischer, F., u. Tiede, E., Für chem. Zwecke geeignet. elektr. Wolfram-Widerstandsofen 2 1717.

- Fischer, F., u. Wolf, M., Synth. von ganz hochprozentig. Wasserstoffhyperoxyd mit Hilfe d. still. elektr. Entlad. 3 2956.
- Fischer, H., u. Bartholomäus, E., Hämopyrrol-Frage 3 3313.
- Fischer, K. v., s. Dieckmann, W.
- Fischer, O., s. Meyer, R.
- Forster, R. B., s. Sachs, F.
- Foster, G. C., Nekrolog auf A. W. Williamson 2 2253.
- Francis, F., s. Clarke, C. H.
- Franck, H., s. Skita, A.
- Franke, A., s. Pribram, R.
- Franzen, H., u. Steppuhn, O., Alkohol. Gärung 3 2915.
- Fressel, H., s. Wieland, H.
- Freund, M., u. Lederer, K., Kotarnin 2 2353; Einw. von organ. Magnesiumverbb. auf Hydrastinin 2 2356.
- Freund, M., u. Speyer, E., Untersuchch. üb. Kodein-oxyd 2 2339.
- Friedenthal, H., Quantitat. chem. Anal. von Gemengen mit Verwend. d. Differenzen im spez. Gew. 1 904.
- Friedländer, P., u. Kielbasinski, St., Aldehyde d. Oxindols, Indoxyls u. Oxy-thionaphthens 3 3098.
- Friemel, C., s. Störmer, R.
- Fries, K., u. Hasselbach, A., Oxindigo 1 124.
- Fries, K., u. Pfaffendorf, W., Kondensat.-Prodd. d. Cumaranon-3 1 114.
- Fries, K., u. Vogt, W., Isom. Disulfoxyde d. Thianthrens 1 756.
- Fritzsche, P., s. Diels, O.
- Froböse, V., s. Fischer, F.
- Fröhlich, E., Spaltungg. von *asymm.* Diammoniumverbb. in opt. Antipoden 1 1057.
- Fürstenberg, A., s. Kunckell, F.

G.

- Gabriel, S., α -Amino-ketone 1 57; Kondensat.-Prod. d. Phthalimido-*i*-butyryl-malonesters 1 70; Verbb. aus d. Propan-Reihe (I.) 2 1905;

(II.) 3 3084; α -Amino-*i*-butyrophe-non 3 3091.

- Gabriel, S., u. Colman, J., Aminosulfone u. verwandt. Verbb. 3 2628.
- Gams, A., s. Pictet, A.
- Garfunkel, A., s. Rosenheim, A.
- Geiger, W., s. Leuchs, H.
- Glatz, E., s. Schmidt, J.
- Glinka, N., s. Zelinsky, N.
- Göller, H., s. Bülow, C.
- Görges, H., s. Ruff, O.
- Göschke, A., u. Tambor, J., Synth. d. Buteins 3 3502.
- Göz, H., s. Wislicenus, W.
- Goldacker, P., s. Schöller, W.
- Gollmann, R., s. Diels, O.
- Gorsky, A., s. Zelinsky, N.
- Grandmougin, E., Salicylsäure-azo-Farbstoffe 3 3756.
- Green, A. G., u. Wolff, S., Anilinschwarz u. seine Zwischenkörper 2 2570.
- Grieschkewitsch - Frochimowsky, E., s. Reformatsky, J. N.
- Günther, A., s. Michaelis, A.
- Gutbier, A., Hexahalogeno-ruthe-neate 1 306; Hexachloro-osmeate 1 308.

H.

- Haas, K., s. Bülow, C., u. Kliegl, A.
- Hahn, F. L., Isolier. ein. Enoldibromides u. Reakt.-Verlauf bei der Bromier. von Acetophenon u. ähnl. Ketonen 2 1552; s. a. Mannich, C.
- Hantzsch, A., Bemerkk. üb. d. Keto-Enol-Gleichgew. d. Acetessigesters 2 1771; Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- u. Acridin-Salzen u. ihre Deut. als Valenz-isomerie 2 1783; Widerlegung von E. Biilmanns Auffass. d. Homochromoisomerie als Polymorphie 2 2001; Bemerkk. üb. valenzisom. Ammoniumsalze 3 3290.
- Hantzsch, A., u. Hofmann, O. K., Molekularzustand organ. Ammoniumhaloide in nicht-dissoziierend. Medien 2 1776.

- Hartogs, J., s. Holleman, A.
 Hasselbach, A., s. Fries, K.
 Hecking, A., s. Bülow, C.
 Heim, F., Stereoisom., dehyd. Addit. von Alkalimethylat an Nitro-7-stilben entstehend. Methyl- $[\alpha, \beta$ -diphenyl- β -nitro äthyl]-äther 2 2013; Kondensat. von Phenyl-nitro-methan mit Benzaldehyd; *cis*- u. *trans*-Nitro-7-stilben 2 2016.
 Heinle, E., s. Schmidt, J.
 Heller, G., Dihydro-chinaldin-Basen 2 2106; *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure 2 2418.
 Heller, G., u. Tischner, W., Verlauf d. Sandmeyerschen Reakt. 1 250.
 Henrich, F., Beckmannsche Umlager. 2 1533.
 Herterich, A., s. Tafel, J.
 Herzbaum, A., s. Nölting, E.
 Herzog, J., u. Budy, K., Aus Diphenyl-harnstoffchlorid u. Pyridin bezw. Chinolin gebild. *quart.* Ammoniumchloride 2 1584.
 Heß, K., u. Knorr, L.
 Hilditch, Th., Intramol. Umlager. aliph. Sulfoxyde 3 3583.
 Hilpert, S., u. Beyer, J., Eisenoxyduloxysäure u. Eisenoxydul 2 1608.
 Hilpert, S., u. Dieckmann, Th., Arsenide. I. Eisen- u. Mangan-Arsenide 2 2378; ferromagnet. Verbb. d. Mangans mit Phosphor, Arsen, Antimon u. Wismut 3 2831.
 Hock, H., s. Hofmann, K. A.
 Höbold, K., s. Hofmann, K. A.
 Hofmann, K. A., u. Ehrhart, O., Melamazin aus Hydrazinsalz u. Dicyandiamid 2 2713.
 Hofmann, K. A., u. Hock, H., Diazohydrazide aus Diazotetrazol, Beitr. zur Kenntn. d. Stickstoffketten 3 2946.
 Hofmann, K. A., u. Höbold, H., Perchlorate d. Cholin- u. Neurin-Gruppe: Nachweis von Cholin u. Neurin 2 1766.
 Hofmann, O. K., s. Hantzsch, A.
 Holle, H., s. Reißert, A.
 Holleman, A. F., Problem d. Substitut. d. Benzolkerns (Erwider. an J. Obermiller) 3 3556.
 Holleman, A. F., u. Caland, P., Quantitat. Untersuchch. üb. d. Sulfonier. d. Toluols 2 2504.
 Holleman, A. F., Hartogs, J. C., u. Linden, T. van der, Quantitat. Untersuchch. üb. d. Nitrier. d. Anilins 1 704.
 Houben, J., Berichtig. betr. Einw. von salpetrig. Säure auf *N*-Dimethyl-anthranilsäureester 1 547.
 Houben, J., u. Schultze, K., Carbitiosäuren. V. Darst. neuer Carbitiosäureester; Chlor-carbitiosäure-äthylester 3 3226; Darst. von Trithio-orthoameisensäureestern 3 3235.
 Hüttner, C., s. Mylius, F.
- I.
- Iljin, L., Zusammensetz. d. Tannins 3 3318.
 Ipatiew, W., Polymerisat. d. Äthylen-Kohlenwasserstoffe bei hoh. Temp. u. Druck. 3 2978; Verdräng. d. Metalle aus d. wäßrig. Lsgg. ihr. Salze dehyd. Wasserstoff bei hoh. Temp. u. Drucken (III.) 3 3452.
 Ipatiew, W., u. Balatschinsky, G., Katalyt. Reakt. bei hoh. Temp. u. Drucken. XXIII. Hydrogenisat. von Aceton in Ggw. von Kupferoxyd u. Zinkstaub 3 3459; XXIV. Hydrogenisat. d. Terpene 3 3461.
 Ipatiew, W., u. Dowgelewitsch, N., Katalyt. Reakt. bei hoh. Temp. u. Drucken. XXII. Zersetz. d. Hexans u. Hexamethylens; Isomerisat. d. Hexamethylens 3 2987.
 Ipatiew, W., u. Werkhowsky, W., Verdräng. d. Metalle aus wäßrig. Lösungg. ihr. Salze dehyd. Wasserstoff bei hoh. Temp. u. Drucken (II.) 2 1755.

J.

- Jacobs, W. A., s. Levene, P. A.
 Jacobsen, K., s. Ehrlich, F.
 Jantsch, G., u. Ohl, A., Verbb. d.
 Dysprosiums 2 1274.
 Jelagin, S., s. Staudinger, H.
 Jörg, P., s. Zincke, Th.
 Jöhl, J., s. Diels, O.
 Johnson, T. B., s. Wheeler, H. L.

K.

- Kailan, A., Spez. Gew. d. absol.
 Äthylalkohols bei 25° 3 2881.
 Kalb, L., Dehydro-indigo. III. Zer-
 setz. dch. Säuren u. Alkalien 2 1455.
 Kappeler, H., Jodoxyde J_6O_{13} u.
 $J_{10}O_{19}$: Jodinitrat 3 3496.
 Kappelmeier, P., s. Meyer, K. H.
 Karczág, L., s. Neuberg, C.
 Kast, H., Chlorier. von α -Naphthol
 2 1337.
 Kauffmann, H., u. Kugel, W.,
 Nitro-4-resorcin 1 753; Verteilungs-
 satz d. Auxochrome bei Azoverbb.
 2 2386.
 Kaufmann, A., u. Albertini, A.,
 Cyan-cyclaminane (III.) 2 2052.
 Kaufmann, A., u. Plá y Janini, J.
 M., Konstitut. d. *ps*-Basen d. Chino-
 lins (II.) 2 2670.
 Kaufmann, A., u. Strübin, P.,
 Konstitut. d. *ps*-Ammoniumbasen 1
 680; Chinolin-Farbstoffe. I. Apo-
 cyanine 1 690.
 Kaufmann, A., u. Widmer, R.,
 Cyan-cyclaminane. IV. Synth. von
 Cinchoninsäuren 2 2058.
 Kehrman, F., Die beid. Formen d.
 o -Chinons (Entgegn. an Willstät-
 ter) 2 2632.
 Kehrman, F., u. Knop, J., Carb-
 oxonium-Verbb. 3 3505.
 Kehrman, F., u. Löwy, L., Ami-
 no-1-phenazoxonium 3 3006.
 Kehrman, F., u. Masslenikoff,
 A., Dritt. Isomeres d. Aposafra-
 nins 2 2628.
 Kehrman, F., u. Riera y Punti,
 J., Synth. von Naphthophenazin-
 Derivv. 2 2618: Isomer. d. Apo-
 safranins u. d. dritt. Isomer. d. Phe-
 nosafranins 2 2622.
 Kehrman, F., u. Steinberg, J.,
 Derivv. d. Diamino-1.3-phenazthio-
 niums 3 3011.
 Kelber, C., u. Schwarz, A., Einw.
 von CS_2 u. KOH auf *p*-Tolyl- u.
 α -Thienyl-methyl-keton 2 1693.
 Kempf, J., s. Zincke, Th.
 Kerkovius, W., s. Rupe, H.
 Kielbasinski, St., s. Friedlän-
 der, P.
 Kiliani, H., Saccharinsäuren 1 109.
 Kinscher, M., s. Paal, C.
 Kirmreuther, H., Dichloro-disulf-
 amino-platosalze, ein Beitr. zur
 Stereoisomerie d. Platins u. zur Um-
 lager.-Fähigk. d. Sulfaminsäure 3
 3115.
 Klever, H. W., s. Staudinger, H.
 Kliegl, A., u. Haas, K., o,o' -Di-
 nitro-tolan 2 1209.
 Knecht, E., s. Ullmann, F.
 Knop, J., s. Kehrman, F.
 Knorr, A., Bemerkk. zu Hrn. M. M.
 Richters Abhandl. üb. d. Konstitut.
 chinhydron-artig. Verbb. 2 1503.
 Knorr, L., Studien üb. Tautomerie.
 IV. L. Knorr, O. Rothe u. H.
 Averbek: Desmotropie beim Acet-
 essigester 1 1138: V. L. Knorr:
 Enolformen d. Benzoyl-essigsäure-
 methylesters u. Acetylacetons 2 2767:
 VI. L. Knorr u. H. Schubert:
 Colorimetr. Methode zur quantitativ.
 Bestimm. von Enolen in allelotrop.
 Gemischen 2 2772. — Morphin.
 XII. L. Knorr u. P. Roth:
 Methyläther d. Kodeins u. sein Verh.
 bei d. erschöpfend. Methylier. 2
 2754.
 Knorr, L., u. Heß, K., Synth. d.
 Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrols, ein
 Beitr. zur Konstitut.-Frage d. Häm-
 pyrrols 2 2758.

- Köllisch, A., s. Diels, O.
 Kötzt, A., u. Anger, E., *o*-Menthon-5
 1 466.
 Kötzt, A., u. Rosenbusch, R., Kon-
 stitut. d. Tropilens 1 464.
 Kohlschütter, V., u. Sazanoff,
 P., Metallnitrosoverbb. 2 1423
 Komppa, G., Oxydat. d. Cam-
 phens 1 863: Totalsynth. d. Pino-
 phansäure; Konstitut. d. Ketopin-
 säure u. Tricyclensäure 2 1536.
 Komppa, G., u. Routala, O., Total-
 synth. ein. Äthyl-apocamphersäure
 1 858.
 Kopetschni, E., s. Ullmann, F.
 Koppel, M., s. Blum, L.
 Kowarski, S., s. Kym, O.
 Krämer, G., Nekrolog auf J. Holtz
 3 3395.
 Krauz, C., s. Votoček, E.
 Krebs, P., s. Biltz, H.
 Kruber, O., s. Braun, J. v.
 Kruyt, H., Erkenn. von Racemkör-
 pern 1 995; Umwandll. d. *cis*-Zimt-
 säuren 3 3108.
 Kugel, W., s. Kauffmann, H.
 Kunkell, F., u. Fürstenberg, A.,
 Oxy-2- u. Oxy-2-chlor-5-aceto-
 phenon, sowie einig. Chlor-chalkone
 u. -flavone 3 3654.
 Kupfer, E., s. Staudinger, H.
 Kurowski, E., u. Nissenmann, L.,
 Salze d. Hypertitansäure mit organ.
 Basen 1 224.
 Kym, O., u. Kowarski, S., Benz-
 imidazole, Benzoxazole u. der. Azo-
 farbstoff-Derivv. 3 2919.
- L.
- Ladenburg, A., Anwend. d. Phasen-
 lehre auf stereom. Verbb. u. üb. d.
 Erkenn. von Racemkörpern 1 676,
 2 1677.
 Landauer, P., s. Weil, H.
 Langheld, K., Ester u. Amide d.
 Phosphorsäuren. II. Verss. zur
 Darst. d. Lecithinen verwand. Kör-
 per 2 2076.
 Lasocki, E., s. Ephraim, F.
 Laux, J., s. Stollé, R.
 Lebedew, A. v., Mechanismus d.
 alkohol. Gärung 3 2932.
 Lederer, Ch., Darst. rein aromat.
 Telluroniumverbb. mit gleich. Koh-
 lenwasserstoff-Resten 2 2287.
 Lederer, K., s. Freund, M.
 Leuchs, H., Darst. monosubsti-
 tuiert. Malonester u. Acetessigester
 2 1507.
 Leuchs, H., u. Anderson, R.,
 Strychnos-Alkaloide. XI. Brucin-
 Salpetersäure-Reaktion u. Darst. ein-
 neuen Alkaloids, d. Bis-apomethyl-
 brucins 2 2136; XII. Derivv. d. Bis-
 apomethyl-brucins 3 3040.
 Leuchs, H., u. Geiger, W., Strych-
 nos-Alkaloide. XIII. Isolier. ein-
 viert. Brucin-sulfonsäure 3 3049.
 Leuchs, H., u. Simion, F., Bei
 d. Darst. d. Phloroglucin-dicarbon-
 säureesters entsteh. Nebenprodd. 2
 1874.
 Levene, P. A., u. Jacobs, W. A., Ino-
 sinsäure (IV.) 1 746; Hefe-Nuclein-
 säure (IV.) 1 1027.
 Lichtenstadt, L., s. Meisenhei-
 mer, J.
 Lickfett, H., s. Ruff, O.
 Liebermann, C., Wurzelfarbstoff d.
 Azafrans 1 850; Synth. von *o*-Chi-
 nonen 2 1453.
 Liebermann, C., u. Zsuffa, M.,
 Carboxylier. mehrikernig, aromat.
 Kohlenwasserstoffe 1 202; Polyzimt-
 säure-äthylester 1 841; Derivv. d.
 Aceanthrenchinons 1 852.
 Limpach, O., s. Busch, M.
 Linden, T. van der, Anwend. d.
 Phasenlehre auf stereom. Verbb. u.
 üb. d. Erkenn. von Racemkörpern
 1 963; s. a. Holleman, A. F.
 Lippmann, E. O. v., Vork. von Chitin
 3 3716.
 Löwy, L., s. Kehrman, F.
 Losanitsch, S. M., Elektrosynth.
 (VI.) 1 312.

M.

- Madelung, W., *holo-* u. *meri-chinoid*. Imoniums Salze d. Benzidins u. ihr. Benutz. für d. analyt. Bestimm. d. Wirk.-Wert. von Oxydat.-Mitteln 1 626; (Erwider. auf d. Entgeg. d. Hrn. Piccard) 2 1674.
- Mai, J., Schwefel-Phosphor-Verbb. I. P_4S_7 u. P_4S_{10} 2 1229; II. Synthth. mit gelb. Phosphor 2 1725.
- Mair, L., s. Schlenk, W.
- Majima, R., Oxydat. von Anilin (II.) 1 229.
- Majima, R., u. Aoki, Y., Oxydat. von Anilin (III.) 3 3080.
- Malinowski, W., s. Steinkopf, W.
- Mandowsky, K., s. Binz, A.
- Mannich, C., u. Hahn, F. L., Synth. von α -Amino-ketonen mittels Hexamethylentetramin 2 1542.
- Manz, H., s. Prandtl, W.
- Marchlewski, L., u. Marszalek, J., Chem. Natur d. Allochlorophylls 2 1705.
- Markwald, W., u. Russell, A., Radium-Gehalt einig. Uranerze 1 771.
- Maron, D., u. Salzberg, D., Konstit. d. ech. Nitrier. erhältl. Nitro-dimethyl-2.5-benzimidazols 3 2999.
- Marszalek, J., s. Marchlewski, L.
- Masslenikoff, A., s. Kehrman, F.
- Matton, K., s. Pfeiffer, P.
- Mau, W., s. Riesenfeld, E. H.
- Mayer, E. W., s. Semmler, F. W.
- Mayer, F., Diphenyl-Derivv. 2 2298.
- Mayer, W., s. Wedekind, E.
- Meisenheimer, J., u. Lichtenstadt, L., Opt.-akt. Verbb. d. Phosphors 1 356.
- Meldola, R., Nekrolog auf W. H. Perkin 1 911.
- Meyer, J., Isomerie d. drei Alloximsäuren 3 2966.
- Meyer, K., s. Meyer, R.
- Meyer, K. H., Keto-Enol-Tautomerie. IV. Eisenchlorid-Reakt. d. Enole 2 2725; V. Desmotropie d. Benzoyl-essigsäure-methylesters 2 2729.
- Meyer, K. H., u. Kappelmeier, P., Keto-Enol-Tautomerie. III. Tautomerie d. Acetessigesters 2 2718.
- Meyer, K. H., u. Wieland, H., Absorpt.-Spektrum d. Triphenyl-methyls u. d. Triphenyl-carbinol-Salze 2 2557.
- Meyer, R., u. Fischer, O., Spektrograph. Studien in d. Phthalein-Gruppe 2 1944.
- Meyer, R., u. Meyer, K., Phthaleine d. Biresorcin-3.5.3'.5' 2 2678.
- Meyer, R., u. Posner, F., Zusammensetzung d. Phthaleinsalze 2 1954.
- Meyer, R., u. Schuster, S., Pyrogen. Umsetztz. von CO_2 mit CS_2 u. H_2S 2 1931.
- Meyer, R., u. Wolfsleben, K., Naphthoresorcin u. Amino-4-naphthol-2 2 1958.
- Michaelis, A., u. Günther, A., Diphenylstibin-Verbb. 2 2316.
- Miklausz, R., s. Dafert, F.
- Miller, M., s. Wedekind, E.
- Miller, O., Mercerisat. d. Cellulose 1 728.
- Möhlau, R., u. Redlich, A., Kondensat. von *p*-Chinonen mit Indolen u. Pyrrolen mit β -ständig. Wasserstoff 3 3605.
- Mohr, E., Benzol-Problem 3 2971.
- Morrell, G. F., Dihydro-terpenylamin 2 2560.
- Mosebach, G., s. Sachs, F.
- Moßler, G., u. Tschebull, E., Kodein-oxyd 1 105.
- Müller, F., s. Willstätter, R.
- Müller, H. E., s. Willstätter, R.
- Müller, K., s. Auwers, K.
- Mylius, F., u. Hüttner, C., Anwend. von Äther in d. Metallanalyse 2 1315.
- Mylo, B., Einw. von Säurechloriden auf d. Diäthoxy-essigsäureäthylester 3 3211.

N.

- Neovius, W., s. Scholl, R.
 Neuberg, C. u. Karczág, L., Gärung d. Brenztraubensäure u. Oxal-essigsäure als Vorlesungsversuch 2 2477.
 Nierenstein, M., Gerbstoffe IV. Galloyl-ellagsäure 1 837; Chemismus d. Atoxyl-(*p*-Amino-phenyl-arsinsäure-)Wirk. 3 3563; s. a. Daniel, K.
 Nierenstein, M., u. Wheldale, M., Anthocyanine. I. Anthocyanin-artig. Oxydat.-Prod. d. Quercetins 3 3487.
 Nissenmann, L., s. Kurowski, E.
 Nölting, E., u. Herzbaum, A. Kondensat.-Prodd. d. Isatinsäure mit Oxy-thionaphthen, Lidandion u. Indanon 2 2585.

O.

- Obermiller, J., Zur Wahr. mein. Rechte, Erwider. an Hrn. Holleman 3 3179.
 Oddo, B., Bestimm. aktiv. Wasserstoffs in organ. Molekülen 2 2048.
 Ohl, A., s. Jantsch, G.
 Okada, H., s. Diels, O.
 Oldenberg, L., Hydro-morphin 2 1829.
 Opitz, H., s. Windaus, A.
 Ostromisslensky, I., Neue, auf d. Massenwirk.-Gesetz fußende Analysenmethode einig. binär. Verbb. 1 268; (zur Prioritätsfrage) 1 1189; s. a. Zerewitinoff, Th.
 Ostwald, W., Nekrol. auf J. H. van Hoff 2 2219; s. a. Clarke, F. W.
 Ott, E., s. Staudinger, H.

P.

- Paal, C., Einfl. fremd. Stoffe auf d. Aktivität d. Katalysatoren 1 1013.
 Paal, C., u. Kinscher, M. Synth. diaryl-1,1-substituiert. Arabite 3 3543.

- Paschke, F., s. Wedekind, E.
 Paulus, J., s. Bistrzycki, A.
 Pauly, H., *peri*-Naphthalid-essigsäure 2 2785.
 Pawlewski, B., Farbe u. Konstitut. 1 1103.
 Perrin, R., s. Bistrzycki, A.
 Petrenko-Kritschenko, P., u. Schöttle, J., Einw. von Ammoniak auf d. Dehydro-[benzoyl-essigsäure] 3 2826; Einw. von Methylamin u. Anilin auf Dehydro-[benzoyl-essigsäure]; gegenseit. Verdräng. d. Ammoniaks u. d. Amine im Molekül einig. Pyridon-Derivv. 3 3648.
 Pfaffendorf, W., s. Fries, K.
 Pfeiffer, P., Alkylverbb. d. Stanno-Reihe (I.) 2 1269; Farblacke (I.) 2 2653.
 Pfeiffer, P., u. Matton, K., Stilben-*o*-carbonsäuren 1 1113.
 Pfeiffer, P., u. Sergiewskaja, S., Amino-4-stilben 1 1107.
 Piccard, J., *hobo*- u. *meri-chinoid*. Salze d. Benzidins (Entgegn. an Hrn. Madelung) 1 959.
 Pictet, A., u. Gams, A., Synth.: d. Oxy-berberins 2 2036; d. Berberins 2 2480.
 Pictet, A., u. Ramseier, L., Bestandteil d. Steinkohle 2 2486.
 Pictet, A., u. Spengler, Th., Bild. von *i*-Chinolin-Derivv. dch. Einw. von Methylal auf Phenyl-äthylamin, Phenyl-alanin u. Tyrosin 2 2030.
 Plá y Janini, J. M., s. Kaufmann, A.
 Plotrowski, H., s. Ephraim, F.
 Posner, F., s. Meyer, R.
 Prandtl, W., u. Manz, H., Einw. von Calciumfluorid auf Vanadin-pentoxyd 2 2582.
 Pribram, R., Nekrolog auf H. Landolt 3 3337.
 Pribram, R., u. Franke, A., Kondensatt. dch. ultraviolett. Licht 1 1035.

Pschorr, R., u. Diekhäuser, F., Methylier. d. alkohol. Hydroxyls im Morphin, Kodein u. d. Methylmorphimethinen 2 2633.

Pummerer, R., Isatin-anile. IV. Desmotropie-Erscheinungg. 1 338; Indigrot-anile 1 346; Tautomerie-Frage bei Amidinen 1 810.

Pummerer, R., u. Braß, K., Küpenfarbstoffe aus α -Naphthochinon 2 1647.

R.

Rabe, P., Ephedrin u. *ps*-Ephedrin 1 824; China-Alkaloide. XV. Partiell. Synth. d. Cinchonins 2 2088.

Racky, G., s. Schlenk, W.

Radulescu, D., Synth. *spirocycl.* Verbb. 1 1018; Nomenklatur d. Spirane 1 1023.

Rakusin, M. A., Bemerk. zur Abhandl. von H. Friedenthal üb. quantitat. chem. Anal. von Gemengen mit Verwend. d. Differenzen im spez. Gew. 2 1676.

Ramseyer, L., s. Pictet, A.

Reckleben, H., s. Scheiber, J.

Redlich, A., s. Möhlau, R.

Reformatsky, J. N., Grieschke-witsch-Frochimowsky, E., u. Semenzow, A., $\Delta^{1,10}$ -Undekadien u. $\Delta^{1,15}$ -Hexadekadien 2 1885.

ReiBert, A., Chlorier. d. α -Naphthols 1 865; neuer Weg zur Gewinn. von Acenaphthen-chinon aus Acenaphthen 2 1749.

ReiBert, A., u. Holle, H., Schwefel- u. stickstoff-haltig. Derivv. d. Phthalsäure 3 3027.

Renger, G., Bleialkylverbb. aus Methyl-äthyl-keton u. Diäthylketon 1 337.

Renning, J., s. Schlenk, W.

Renß, J., s. Stobbe, H.

Reverdin, F., Nitrier. d. *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzoyl-Derivv. d. *p*-Anisidins 2 2362.

Richter, M. M., Konstitut. d. Allo-xantins 2 2155; *N*-Chinhydrone 3 3466; Fluorescenz in d. *p*-Benzochinon-Reihe 3 3469.

Riedel, W., s. Tubandt, C.

Riera y Ponti, J., s. Kehrman, F.
Riesenfeld, E. H., Erwid. auf d. Abhandl. d. Hrn. Spitalsky üb. Katalyse d. Wasserstoffhyperoxyds 1 147.

Riesenfeld, E. H., u. Mau, W., Unterscheid. von echt. Peroxysalzen u. Salzen mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd 3 3589; isom. Percarbonate 3 3595.

Riiber, C. N., Oxydat. d. Allo-[cinnamyliden-essigsäure] 2 2389; Δ^3 -Butenyl-benzol 2 2391; Addit. von Bromwasserstoff an Cinnamyliden-malonsäure, Cinnamyliden-essigsäure u. α -Phenyl-butadien 3 2974.

Ritter, H., s. Skita, A.

Rosenbusch, R., s. Kötze, A.

Rosenheim, A., Nekrolog auf C. Friedheim 3 2787.

Rosenheim, A., u. Garfunkel, A., Kobaltnitrite 2 1865.

Roth, P., s. Knorr, L.

Rothlauf, L., s. Einhorn, A.

Rotta, W., s. Vongerichten, E.

Routala, O., s. Komppa, G.

Rücker, K., s. Stobbe, H.

Ruff, O., Bemerkk. zur Abhandl. von I. Ostromisslensky üb. eine neue, auf dem Massenwirk.-Gesetz fußend. Analysenmethode binär. Verbb. 1 548.

Ruff, O., u. Görges, H., Lithiumimid u. Bemerkk. zu d. Arbeit von Dafert und Miklausz üb. neue Verbb. von N u. H mit Li 1 502; (Berichtig.) 1 781.

Ruff, O., u. Lickfett, H., Vanadinchloride 1 506; Bromide d. Vanadins 2 2534; Vanadinfluoride 2 2539.

Rupe, H., u. Bürgin, J., Curcuma-Öl. IV. Synth. d. *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure 1218.

- Rupe, H., u. Kerkovius, W., Tetramethyl-*cyclo*-heptatrien 2 2702.
 Rupe, H., u. Steinbach, A., Curcuma-Öl. III: Synth. d. γ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure 1 584.
 Russell, A., s. Marckwald, W.

S.

- Sabatier, P., Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse (Vortrag) 2 1984; (Bemerk. hierzu) 3 3180.
 Sachs, F., u. Brigl, P., Ringschlüsse in *peri*-Stell. d. Naphthalin-Reihe. IV. Verss. zur Bild. ein. Kohlenstoff-Sechsering. 2 2091.
 Sachs, F. u. Forster, R. B., Ringschlüsse in *peri*-Stell. d. Naphthalin-Reihe. III. Abkömml. d. [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amins 2 1738.
 Sachs, F., u. Mosebach, G., Acenaphthen (II.) 3 2852.
 Sackheim, M., s. Ephraim, F.
 Sackur, O., Therm. Bild. von Manganaten (IV.) 1 777.
 Salzberg, D., s. Maron, D.
 Sane, S., s. Ullmann, F.
 Sargarian, J., s. Steinkopf, W.
 Sauer, E., s. Schmidt, J.
 Sazanoff, P., s. Kohlschütter, V.
 Schairer, O., s. Schmidt, J.
 Schalk, W. van der, s. Ullmann, F.
 Scheiber, J., *N*-Alkyl-aldoxime 1 761; Homologie von Anthranil u. Methyl-anthranil 2 2409; Einw. von Chloriden zweibas. Fettsäuren auf Na-Acetessigeste 2 2422.
 Scheiber, J., u. Reckleben, H., Konstitut. d. Kupfer-acetylürs (II.) 1 210.
 Scheibler, H., u. Wheeler, A. S., Waldensche Umkehr. VII. Optakt. Leucinsäure (α -Oxy-*i*-capronsäure) u. ihr. Verwandl. in α -Brom-*i*-capronsäure 2 2684.
 Schenk, D., s. Wedekind, E.
 Schepfl, W., s. Tafel, J.
 Schirm, E., s. Stähler, A.
 Schlenk, W., Mair, L., u. Bornhardt, C., Triaryl-methyle. VI. Triphenyl-methyl u. Triphenyl-carbinol 1 1169.
 Schlenk, W., Renning, J., u. Racky, G., Triaryl-methyle. VII. Hexaphenyl-silicoäthan u. einig. Biphenyl-Substitutionsprodd. d. Äthans u. Äthylens 1 1178.
 Schlenk, W., u. Weickel, T., Metallverb. d. Diarylketone 1 1182.
 Schlesinger, N., Äthyl-*bis*-imino-*i*-buttersäure 1 1135.
 Schloß, R., s. Willgerodt, C.
 Schmidlin, J., Erklär. d. Reakt. zwisch. Chinon u. Chlorwasserstoff 2 1700.
 Schmidt, J., u. Heintle, E., Studien in d. Phenanthren-Reihe. XXXI. Nitro- u. Amino-phenanthrene 2 1488.
 Schmidt, J., u. Sauer, E., Studien in d. Phenanthren-Reihe. XXXII. Übergänge von d. Phenanthrenchinon- zur Phenanthren-Reihe 3 3241.
 Schmidt, J., u. Schairer, O., Studien in d. Phenanthren-Reihe. XXX. Gewinn. von Oxy-4- aus Nitro-4-phenanthrenchinon 1 740.
 Schmidt, J., Schairer, O., u. Glatz, E., Studien in d. Phenanthren-Reihe. XXIX. Phenantriazine 1 276.
 Schöller, W., s. Schrauth, W.
 Schöller, W., Schrauth, W., u. Goldacker, P., Synth. von mercuriert. α -Anilino-fettsäuren 2 1300.
 Schöttle, J., s. Petrenko-Kritschenko, P.
 Scholl, R., Versuch zur Veranschaulich. d. reduzierend. Eigg. von Cellulose 2 1312; kolloidchem. u. ander. Beobacht. an d. Pyranthron-Küpe 2 1448; Auftret. chinoid. Eigg. bei Anthrachinon-Derivv. 2 2370; s. a. Bally, O.

- Scholl, R., u. Edibacher, S., Abbau d. Indanthrens zum Dioxypyrazino-anthrachinon] u. sein Verh. geg. Benzoylchlorid u. Na-Alkoholat 2 1727.
- Scholl, R., u. Neovius, W., Einführ. mehrer. Phthalsäure-Reste in aromat. Verbb. I. Verss. mit Diphenyl 1 1075; IV. Verss. mit Carbazol 2 1249.
- Scholl, R., u. Schwinger, E., Abbau d. [Benzanthrachinons-1.2] (=Naphth-anthrachinons) zur Anthrachinon-dicarbonensäure-1.2 3 2992.
- Scholl, R., u. Seer, Ch., Einführ. mehrer. Phthalsäure-Reste in aromat. Verbb. II. Verss. mit Derivv. d. Diphenyls 1 1001; III. Verss. mit Thianthren, Dimethyl-thianthren, Thiodiphenylamin u. N-Methyl-thiodiphenylamin 2 1233; Ident. von Graebes i Chrysofluoren mit Dihydro-benzanthren 2 1671.
- Scholtz, M., Asymmetrie d. Systems Na_2bcd 1 480.
- Schoßberger, E., s. Semmler, F. W.
- Schrauth, W., s. Schöller, W.
- Schrauth, W., Schöller, W., u. Struensee, R., Komplexe Hg-Verbb. d. Zimtsäureester u. d. Zimtsäure 1 1048; Äther-Verbb. d. β -Phenyl-hydracrylsäure 2 1432.
- Schröter, G., Umlagerungg. (III.) Beckmannsche Umlager. 2 1201.
- Schultze, K., s. Houben, J.
- Schuster, S., s. Meyer, R.
- Schwalbe, C. G., Mercerisiert. Cellulose 1 151.
- Schwalbe, C. G., u. Wolff, S., Carbazol-Abkömml. 1 234.
- Schwarz, A., s. Kelber, C.
- Schwinger, E., s. Scholl, R.
- Seer, Ch., s. Scholl, R.
- Semenzow, A., s. Reformatsky, J. N.
- Semmler, F. W., u. Mayer, E. W., Bestandteile äther. Öle. Identität d. aliphat. Terpene aus Hopfenöl mit Myrcen: Methylester von Dicarbonsäuren: Gewinn. von *i*-Bornyl-formiat 2 2009; Konstitut.-Aufklär. d. akt. Caryophyllene; Abbau d. akt. Caryophyllene zu *monocycl.* Derivv. 3 3657.
- Semmler, F. W., u. Schoßberger, E., Bestandteile äther. Öle. Enolisier. d. Citrals; Darst. von *i*-Geraniol 1 991; Zusammensetz. d. äther. Öles von *Xanthoxylum aubertii* Cordemoy [*Evodia aubertii* Cordemoy] u. *Xanthoxylum alatum* Roxb. 3 2885.
- Semmler, F. W., u. Zaar, B., Bestandteile äther. Öle. Konstitut. d. Perilla-Aldehyds 1 52; Identit. d. Alkohols $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ im Gingergrasöl mit Perilla-Alkohol; Notiz üb. Tricyclen-carbonsäure 1 460; »falsches Campherholzöl« (faux camphrier); Vork. von Myrtanal u. *d*-Perilla-Aldehyd in d. Natur 1 815.
- Sergiewskaja, S., s. Pfeiffer, P.
- Seuffert, R., s. Einhorn, A.
- Seydel, K., s. Biltz, H.
- Siebeling, W., s. Thoms, H.
- Sieverts, A., u. Bergner, E., Tantal, Wolfram u. Wasserstoff 2 2394.
- Silber, P., s. Ciamician, G.
- Simion, F., s. Leuchs, H.
- Skita, A., u. Franck, H., Redukt.-Katalysen. V. Alkaloid-Hydrierung. 3 2862.
- Skita, A., u. Ritter, H., Sabatiersche Redukt. u. ihr. Umkehr. 1 668.
- Sluiter, C. H., Nitroso-naphthole od. Chinon-oxime 2 1327.
- Slyke, D. van, Nachtrag zu mein. Mitteil. üb. Bestimm. von Aminogruppen in Aminoverbb. u. im Harn, sowie üb. eine Methode zur Anal. von Proteinen 2 1684; s. a. Fischer, E.
- Sobecki, W., s. Braun, J. v.

- Spengler, Th., s. Pictet, A.
Speyer, E., s. Freund, M.
Stadnikoff, G., Umsetz. von Derivv. d. Iminosäuren mit α -Oxy-nitrilen 1 38; Imino-dicarbonensäuren 1 41; Einw. von Ammoniak auf ungesätt. Säuren 1 44; Reakt.-Mechanismus bei d. Entsch. von magnesiumorgan. Verbb. 1 1157.
Stähler, A., u. Bachran, F., Titan (IV.) 3 2906.
Stähler, A., u. Schirm, E., Existenz d. Chlor-sulfinester 1 319.
Staudinger, H., Ketene. XVI. Bild. u. Spalt. von Vierringen 1 521; XVII. Phenyl- u. Methyl-keten 1 533; XVIII. Zersetz. d. Benzilsäure 1 543; XIX. Bild. u. Darst. d. Diphenyl-ketens 2 1619.
Staudinger, H., u. Clar, K., Ketene. XX. Verss. zur Darst. von Chinoketenen 2 1623.
Staudinger, H., Clar, K., u. Czako, E., Ketene. XXIII. Reakt.-Fähigk. d. Halogenatoms geg. Metalle 2 1640.
Staudinger, H., u. Jelagin, S., Ketene. XV. Einw. von Diphenylketen auf Nitroverbb. 1 365.
Staudinger, H., u. Klever, H., Darst. von Isopren aus Terpen-Kohlenwasserstoffen 2 2212.
Staudinger, H., u. Kupfer, O., Ketene. XXII. Verss. zur Darst. von Phenyl-methoxy-keten 2 1638; Verss. zur Darst. von Methylenderivv. 2 2194; Einw. von Hydrazin auf carbonylhalt. Verbb. 2 2197.
Staudinger, H., u. Ott, E., Ketene. XXI. Verss. zur Darst. von Allenketenen 2 1633.
Stein, R., s. Ephraim, F.
Steinbach, A., s. Rupe, H.
Steinberg, J. s. Kehrman, F.
Steinkopf, W., u. Däge, H., Aliphät. Nitrokörper. IX. Einw. von Phenyl- β -cyanat auf Nitro-methan- u. Nitro-äthan-Natrium 1 497.
Steinkopf, W., u. Malinowski, W., Einw. von Chlorwasserstoff u. Methylalkohol auf negativ substituiert. Nitrile 3 2898.
Steinkopf, W., u. Sargarian, J., Zusammensetz. d. Tannins 3 2904.
Steinkopf, W., u. Supan, A., Aliphät. Nitrokörper. XI. α -Nitro- i buttersäure 3 2891.
Steppuhn, O., s. Franzen, H.
Stewart, A. W., u. Wright, R., Absorpt.-Spektren. VI. Einfl. d. Lösungsmittels u. d. Verdünn. auf d. Gültigk. d. Beerschen Gesetzs. 3 2819.
Stobbe, H., Bleich. u. Polymerisat. 1 960; Mono- u. Diäthylester d. Diphenyl-itaconsäure 2 1297; Isomerie u. Isomorphismus d. gelb. u. rot. Fluoren-ketons 2 1481; Isomerie u. Polymorphismus 2 2732; Umwandlung. d. Allo- u. i -Zimtsäuren im Schmelzfluß u. in krystallin. Form 2 2739.
Stobbe, H., u. Ebert, E., Lichtabsorpt. einig. korrespondier. Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Derivv. 2 1289; Fluorescenz u. Radioluminescenz einig. Kohlenwasserstoffe mit Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Resten 2 1294.
Stobbe, H., u. Reuß, F., Lichtrefrakt. d. Allo- u. i -Zimtsäuren 2 2735.
Stobbe, H., u. Rücker, K., Lichtreaktt. d. Cinnamyliden-acetophenons 1 869.
Stock, A., u. Blumenthal, H., Tellurkohlenstoff 2 1832.
Störmer, R., Umlager. d. stabil. Stereoisomeren in labile dch. ultraviolet. Licht. II. Verh. von ungesätt. Säuren u. Ketoximen 1 637; Phosphortribromid als Redukt.-Mittel. III. Phenyl-Wanderung. bei d. Synth. phenyliert. Cumarone 2 1853.
Störmer, R., u. Brachmann, K., Oxindigo 1 315.

- Störmer, R., u. Friemel, C., Einw. von Phenol auf Methyl-cumarsäure-dibromid u. Konstitut. d. Werner-schen-Oxyphenyl-cumarans 2 1838; Umsetztz. homolog. Phenole mit Methyl-cumarsäure-dibromid 3 3256.
- Stollé, R., Darst. von Oxal-hydrizsäure-ester 1 776; Acetaldehyd-hydrazin 1 1134.
- Stollé, R., u. Laux, J., Neue Art d. Darst. von Azoverbb. 1 1127.
- Strübin, P., s. Kaufmann, A.
- Struensee, R., s. Schrauth, W.
- Stutz, K., Anhydrier.-Prod. d. Mandelsäure 3 3485.
- Supan, A., s. Steinkopf, W.
- Swientoslawski, W., Thermochem. Untersuchch. IV. Diazo- u. Azoverbb. 2 2429; V. Diazo- u. Azoverbb. 2 2437.
- Széki, T., Neue Körper d. Triphenyl-methan-Reihe 2 1476; s. a. Fabinyi, R.

T.

- Tafel, J., Ungesätt. Bleialkyle 1 323.
- Tafel, J., u. Herterich, A., Methyl-1-desoxyxanthin 1 1033.
- Tafel, J., u. Schepß, W., Elektrolyt. Redukt. von Anisaldehyd 2 2148.
- Tambor, J., Studien in d. Cumaron-Gruppe 3 3215; s. a. Göschke, A.
- Tammann, G., Molgew.-Bestimm. krystall. Stoffe 3 3618.
- Thiele, J., Konstitut. d. aliph. Diazoverbb. u. d. Stickstoffwasserstoffsäure 2 2522, 3 3336.
- Thoms, H., Konstitut. d. Antiarols 2 2786; Konstitut. d. Xanthotoxins u. seine Bezieh. zum Bergapten 3 3325.
- Thoms, H., u. Drauzburg, W., Prodd. d. Einw. von Salpetersäure auf Dihydro-anethol 2 2125.
- Thoms, H., u. Siebeling, W., Einw. von Salpetersäure auf O-Trimethylgallussäure u. der. Methylester; Konstitut. d. Antiarols 2 2115; Eli-minierbark. von Methoxylgruppen aus Phenoläthern dch. nascierend. Wasserstoff 2 2134.
- Thoms, H., u. Thümen, F., Fagaramid aus der Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides* Lam. 3 3717.
- Thorpe, T. E., s. Clarke, F. W.
- Thümen, F., s. Thoms, H.
- Tiede, E., s. Fischer, F.
- Tiede, E., u. Fischer, F., Destillat. d. Zinns im Vakuum 2 1711.
- Tischner, W., s. Heller, G.
- Topp, E., s. Biltz, H.
- Traube, I., Capillaranal. 1 556.
- Traube, W., Autoxydat. aliph. Amino- u. Hydroxylverb. (II.) 3 3141; Oxydat. d. Aminosäuren dch. Alloxan, Isatin u. Chinon 3 3145; Verh. einig. Metallhydroxyde zu Alkylendiamin-Lsgg. 3 3319.
- Traube, W., u. Engelhardt, A., Alkylier. d. techn. Cyanamid-Salze 3 3149.
- Tschebull, E., s. Moßler, G.
- Tschitschibabin, A. E., Redukt. von Alkoholen d. Diphenyl- u. Triphenyl-methan-Reihe 1 441; Dinaphthyl-methane u. Derivv. 1 443; Halogenderivv. d. Triphenyl-methans 1 450; Tri- α -naphthyl-methan 1 1105.
- Tschugaeff, L., Neuer Typus d. anomal. Rotat.-Dispers., Beitr. zur Kenntn. d. opt. Hyperposit. 2 2023.
- Tubandt, C., u. Riedel, W., Hyperoxyde 2 2565.
- Tswett, M., Löslichkeitsverhältnisse d. Chlorophylline u. neue Methode zur Isolier. ders. 1 1124.

U.

- Ullmann, F., u. Knecht, E., Anthrachinon-thioxanthone 3 3125.
- Ullmann, F., u. Kopetschni, E., Dibrom-3.5-anthranilsäure 1 425.
- Ullmann, F., u. Schalk, W., van der, Anthrachinon- α -carbonsäure 1 128.

Ullmann, F., u. Sane, S., Synth. von Trioxy-thioxanthonen 2 2146; Untersuch. üb. Dinitro-phenole 3 3730.

Urbain, G., s. Clarke, F. W.

V.

Veith, Th., s. Wedekind, E.

Vogt, W., s. Fries, K.

Vongerichten, E., u. Rotta, W., Chinaldiniumbasen 2 1419.

Vorländer, D., Reakt. d. Dicyans u. d. Acetylanide 2 2455.

Votoček, E., Nomenklatur d. Zuckerarten 1 360; *i*-Rhodose 1 819.

Votoček, E., u. Krauz, C., Epi-rhodose 1 362; Abbau d. *i*-Rhodose 3 3287.

Vournasos, A. C., Bismutide u. intermetall. Verbb. 3 3266.

W.

Wahlberg, E., *tert*.-Valeryl-essigsäureester 2 2071; s. a. Widman, O.

Waldmüller, M., s. Wislicenus, W.

Waser, E., s. Willstätter, R.

Wedekind, E., Verh. von Zirkonoxyd geg. Flußsäure 2 1753.

Wedekind, E., u. Miller, M., Kohlenwasserstoff d. *cyclo*-Butan-Reihe 3 3285.

Wedekind, E., u. Paschke, F., Kryoskop. Verh. *quart.* aromat. Ammoniumsalze in Bromoform u. d. kryoskop. Mess. ein. Zerfallsgeschwindigkeit. 3 3072.

Wedekind, E., Paschke, F., u. Mayer, W., Einfl. d. Mediums u. d. Lichts auf d. Zerfallsgeschwindigkeit. *quart.* Ammoniumsalze 2 1406.

Wedekind, E., u. Schenk, D., Kondensat.-Prodd. aus Säurehaloiden. VII. Verh. von Sulfochloriden geg. starke Tertiärbasen 1 198.

Wedekind, E., u. Veit, Th., Ferromagnet. Verbb. d. Mangans 2 2663.

Wegscheider, R., α -Phenyl-tricarbaldehydsäure 1 908.

Weickel, T., s. Schlenk, W.

Weil, H., Einw. von Natriumamalgam auf Naphthol-carbonsäuren 3 3058.

Weil, H., Dürschnabel, K., u. Landauer, P., Einw. vonschweflig. Säure u. Sulfiten auf Farbstoffe 3 3172.

Weißgerber, R., Untersch. in d. Inden-Reihe 2 1436; Benzyl-inden 2 2216.

Werkhowsky, W., s. Ipatiew, W.

Werner, A., Räuml. Stellungswechsel bei Umsetztz. von raumisom. Verbb. 1 873; *asymm.* Kobaltatom (I.) 2 1887; (II.) 2 2445; (III.) 3 3272; (IV.) 3 3279; Spiegelbild-Isomerie bei Chromverbb. (I.) 3 3182.

Wheeler, A. S., s. Scheibler, H.

Wheeler, H. L., u. Johnson, T. B., Isomer. Hydrazidine v. Pechmanns 1 151.

Wheldale, M., s. Nierenstein, M.

Widman, O., u. Wahlberg, E., Cyan-pinakolin u. Derivv. 2 2065.

Widmer, R., s. Kaufmann, A.

Wieland, H., Triphenylmethyl-peroxyd, Beitr. zur Chemie d. freien Radikale 2 2550; s. a. Meyer, K. H.

Wieland, H., u. Fressel, H., Verss. zur Darst. von Derivv. d. Oxy-hydrazins 1 898.

Willgerodt, C., u. Schloß, R., *o*- u. *m*-Jod-*p*-kresol-methyläther u. Derivv. mit mehrwertig. Jod 2 1708.

Willstätter, R., u. Asahina, Y., Hämopyrrol-Frage 3 3707.

Willstätter, R., u. Brossa, A., α , β -Dimethyl-lävulinsäure 2 2191.

Willstätter, R., u. Cramer, K., Chinoide. XXV. Anilinschwarz (V.) 2 2162.

Willstätter, R., u. Müller, F., Chinoide. XXVI. *o*-Chinone 2 2171.

Willstätter, R., u. Müller, H. E., Chinoide. XXVII. Chlorderivv. d. Brenzcatechins u. *o*-Chinons 2 2182.

Willstätter, R., u. Waser, E., *cyclo-Octatetraen* **3** 3423.

Windaus, A., u. Adaml, J., Cholesterin. XIII. Cholesteryl-amin **3** 3051.

Windaus, A., u. Opitz, H., Synth. einig. Imidazol-Derivv. **2** 1721.

Wislicenus, W., u. Göz, H., Verwandel. d. Nitro- in d. Keto-Gruppe **3** 3491.

Wislicenus, W., u. Waldmüller, M., Oxal-bernsteinsäureester **2** 1564.

Wolf, M., s. Fischer, F.

Wolff, S., s. Green, A. G., u. Schwalbe, C. G.

Wolfsleben, K., s. Meyer, R.

Wollemann, J., s. Borsche, W.

Wright, R., s. Stewart, A. W.

Z.

Zaar, B., s. Semmler, F. W.

Zach, K., s. Fischer, E.

Zeitschel, O., s. Blumann, A.

Zelinsky, N., Katalyt. Redukt. im Vakuum **2** 2779; katalyt. Umwandl. von Methyl-1-*cyclo*-pentanon-3 in

Methyl-*cyclo*-pentan **2** 2781; katalyt. Isomerisat. d. α -Pinens **2** 2782; Dehydrogenisat. dch. Katalyse **3** 3121.

Zelinsky, N., u. Glinka, N., Gleichzeit. Redukt.- u. Oxydat.-Katalyse **2** 2305.

Zelinsky, N., u. Gorsky, A., *1,3*-Dihydro-benzol **2** 2312.

Zerewitinoff, Th., u. Ostromisslensky, I., Bariumoxyd als Redukt.-Mittel: Redukt. von Nitro-benzol zu Nitroso- u. Azo-benzol, Anilin, Phenazin u. Ammoniak **2** 2402.

Zincke, Th., Neue Reihe aromat. Schwefelverb. (Ar.S.Cl) **1** 769.

Zincke, Th., u. Breitwieser, W., Einw. von Salpetersäure auf Halogenderivv. von Alkyl-2-phenolen (II.) **1** 176.

Zincke, Th., u. Brune, R., Schwefelderivv. d. *o*-Kresols **1** 185.

Zincke, Th., u. Jörg, P., Amino-4-thiophenol (III.) **1** 614.

Zincke, Th., u. Kempf, J., Schwefelderivv. d. *p*-Kresols **1** 413.

Zsuffa, M., s. Liebermann, C.

Sachregister.

Die einzelnen organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel s. im Formelregister, S. 3876 ff.

Abkürzungen:

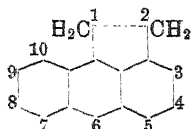
A.	= Analyse	m.	= meta
akt.	= aktiv	n.	= normal ¹⁾
asymm.	= asymmetrisch	o.	= ortho
B.	= Bildung	p.	= para
E.	= Eigenschaften	ps.	= pseudo
i.	= iso	racem.	= racemisch
inakt.	= inaktiv	symm.	= symmetrisch.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
 2 » » » » » II,
 3 » » » » » III.

A.

Acceanthren*, $C_{16}H_{12}$.

* Beziffer.:



Acceanthren-chinon, $C_{16}H_8O_2$.

Acceanthren-indol-indigo,

$C_{24}H_{12}O_2N_2$.

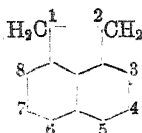
Acceanthrenon, $C_{16}H_{10}O$.

Acceanthren-thionaphthen-indigo, $C_{24}H_{12}O_2S$.

Acecaffin, $C_6H_{11}O_2N_3$.

Acenaphthen**, $C_{12}H_{10}$.

** Beziffer.:



Acenaphthen-chinon, $C_{12}H_6O_2$.

Acenaphthenon, $C_{12}H_8O$.

Acenaphthen-pyrazin, $C_{14}H_{10}N_2$.

Acenaphthimidazol, $C_{13}H_{10}N_2$.

Aceperimidin, $C_{13}H_{10}N_2$.

Acetal, $C_6H_{14}O_2$.

Acetaldehyd, C_2H_4O .

Acetaldoxim, C_2H_5ON .

¹⁾ Dagegen bedeutet *N*-, daß die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist; analog weist *O*- auf einen Sauerstoff- u. *S*- auf einen Thio-Ather hin.

Acetale, Methyl-5-*i*-oxazol aus d. —
d. Tetrolaldehyds **1** 1161; Einw.
von Säurechloriden **3** 3212.

Acetamid, C_2H_5ON .

Acetamidin, $C_2H_5N_3$.

Acetanilid, C_8H_9ON .

Acetessigester, s. $C_4H_8O_3$, β -Oxo-
buttersäure, Äthylester d. —.

Acethydroxamsäure, $C_2H_5O_2N$.

Aceto-brom-glykose(-hydrose),
 $C_{14}H_{19}O_9Br$.

Aceto-brom-maltose, $C_{26}H_{35}O_{17}Br$.

Aceto-chlor-glykose(-hydrose),
 $C_{14}H_{19}O_9Cl$.

Acetol, $C_3H_6O_2$.

Aceton, C_3H_6O .

Acetophenon, C_8H_8O .

Acetophenon-pinakon, $C_{16}H_{18}O_2$.

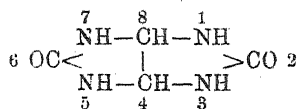
Aceto-veratron, $C_{10}H_{12}O_3$.

Acetylen, C_2H_2 .

Acetylen-Bindung, s. u. Doppel-
bindung.

Acetylen-diurein*, $C_4H_6O_2N_4$.

* Beziffer.:



Acetyl-Gruppe, C_2H_3O ($=CH_3.CO$).

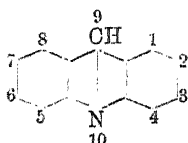
Aconitin, $C_{34}H_{47}O_{11}N$.

Aconsäure, $C_5H_4O_4$.

Acridan, $C_{13}H_{11}N$.

Acridin**, $C_{13}H_9N$.

** Beziffer.:



Acridon, $C_{13}H_9ON$.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.

Adenosin, $C_{10}H_{13}O_4N_5$.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$.

Adressen: für C. Gräbe **1** 551; für
P. Jacobson **3** 2811.

Adsorption, Anreicher. u. Isolier.
radioakt. Stoffe dch. »frakt. — **2**
2832.

Äthan, C_2H_6 .

Äthenyl-Radikal, C_2H_3 ($=CH_2.C$).

Äther, $C_4H_{10}O$.

Äther, Verwend. von α, β -dihalogen-
niert. — zur Synth.: von Pyridin-
Derivv. **1** 489; von Pyrrol- u. Fu-
ran-Derivv. **1** 498; B. von Oxo-
niumsalzen aus — u. Alkyl-haloiden
1 1158; photochem. Einw. auf Ke-
tone **2** 1554; Methylier. alkoh. Hy-
droxyle; Trenn. von Alkoholen mit-
tels Ferrocyanwasserstoffsäure **2**
2633; Darst. von Cholesterin — **3**
2847; spektrochem. Verh. **3** 3192;
Darst. von α -halogeniert. — (*Al-
dehyd-alkylhaloiden*) **3** 3212; spek-
trochem. Verh. von — d. Styrol- u.
Oxy-acrylsäure-Reihe **3** 3515.

Ätherische Öle, Bestandteile: Kon-
stitut. d. Perilla-Aldehyds **1** 52;
Ident. d. Alkohols $C_{10}H_{16}O$ aus
Gingergras-Öl mit inakt. Perilla-Al-
kohol **1** 460; »falsch. Campheröl«;
Vork. von Myrtenal u. *d*-Perilla-
Aldehyd in d. Natur **1** 815; Ident.
d. aliphat. Terpens aus Hopfenöl
mit Myrcen; Methylester von Di-
carbonsäuren; Darst. von *i*-Bornyl-
formiat **2** 2009; Enolisier. d. Citrals;
Darst. von *i*-Geraniol **1** 991; Cur-
cuma-Öl. III. Synth. d. *p*-Tolyl-
n-valeriansäure **1** 584; IV. Synth.
d. α -Methyl- α -*p*-tolyl-*n*-buttersäure
2 1218; — aus Guayule-Kautschuk
2 2324; — aus *Xanthoxylum* (*Eco-
dia aubertia* Cord. u. *Xanthoxylum
alatum* Roxb. **3** 2885; — aus d.
Frücht. von *Fagara xanthoxyloides*
Lam. **3** 3325; vgl. auch **3** 3717;
Konstitut. d. akt. Caryophyllene u.
deren Abbau zu monocycl. Derivv.
3 3657; vgl. a. unt. Terpenverbb.

Äthoxy-Gruppe, C_2H_5O ($=CH_2$.
 $CH_2.O$).

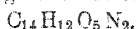
Athylen, C_2H_4 .

Äthyl-Gruppe, C_2H_5 .

Äthyliden-Radikal, C_2H_4 ($=CH_2$.
 CH).

Affinität, Bemerkk. geg. Obermiller's Begriff d. »—anspruchs« 3 3562; s. u. Valenz.

Agnoto-benzaldehyd,



Alabandin, Magnetochem. Verh., Synth. 2 2664, 2668.

Alanin, $C_3H_7O_2N$.

Alanyl-Radikal, $C_3H_6ON[=NH_2.CH(CH_3).CO.]$.

Albumosen, s. Eiweißkörper.

Aldehyde, *l*-Perilla— 1 52, 460;

Vork. von Myrtenal u. *d*-Perilla-

Aldehyd 1 815; chem. Natur d.

Diacproacetaldehyds 1 210; Kon-

densat. mit K-[Brom-acetat] u.

HCN 1 273; B. von — bei d.

Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf

$CO + H_2$ bzw. $CO + CH_4$ u.

$CO_2 + H_2$ 1 812; B. aus Semiben-

zol-Derivv. 1 596, 792, 2 1602; B.

von Amino— deh. Aufspalt. von

Chinolin-, *i*-Chinolin- u. Pyridin-

Ring. 1 681, 692; vgl. 2 1419; Kon-

densat. d. Diacetyls, sein. Oxims u.

Acetylhydrazons mit — 1 883; Eno-

lisiert. d. Citrals 1 991; B. in be-

lichtet. alkoh. Lsgg.; photochem.

Redukt. d. Nitrate u. Nitrite bei

Ggw. von — 1 1010; Kondensat.

d. Formaldehyds deh. ultraviolett.

Licht 1 1035; Beziehh. zwisch. Farbe

u. Konstitut. bei d. Prodd. aus d. iso-

mer. Nitro-benzaldehyden u. Amino-

benzoesäuren 1 1103; Acetaldehyd-

hydrazin 1 1134; Methyl-5-*i*-oxa-

zol aus d. Acetalen d. Tetrolalde-

hyds 1 1161; Kondensat. aromat.

— mit Trimethoxy-1.2.4-benzol 2

1476; photochem. Verh. d. Benz. u.

Zimtaldehyds 2 1558; katalyt. Red-

ukt. zn u. Rückbild. aus Alkoholen

2 1992; Kondensat. von Benzalde-

hyd mit Phenyl-nitro-methan 2 2016;

Synth. von *i*-Chinolin-Derivv. aus

Formaldehyd u. [*g*-Phenyl-äthyl]-

amin, β -Phenyl-alanin u. Tyrosin;

Rolle d. — bei d. B. von Alkaloiden

in d. Pflanzen 2 2030; vgl. auch 2 2039, 2480; elektrolyt. Redukt. d. Anisaldehyds 2 2148; Verh. u. Konstitut. d. Hydrazin-Derivv.; Überf. in Kohlenwasserstoffe 2 2197, 2206; vgl. 2 2522, 3 3336; B. bei d. Gär. von α -Ketonsäuren 2 2478; Überf. aliphat. Dihalogenverbb. in Dialdoxime u. Dialdehyde 2 2527; B. von — d. Naphthalin-Reihe aus Naphthalin- u. Naphthol-carbonsäuren 3 3058; — d. Oxindols, Indoxyls u. Oxy-3-thionaphthens 3 3098; B. bei d. Oxydat. von α -Aminosäuren deh. Chinone 3 3146; Kondensat. von Oxy-2- u. Oxy-2-brom-5-benzaldehyd mit Chinacetophenon- u. Resacetophenon-dialkyläthern 3 3216; Kondensat. von Resacetophenon mit Protocatechualdehyd u. Piperonal 3 3'03; B. aus aliphat. Sulfoxyden 3 3584.

Aldehyd-Gruppe, CHO .

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$.

Alizaringelb A, $C_{13}H_{10}O_4$.

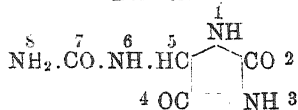
Alizaringelb C, $C_8H_8O_4$.

Alkaloide, Forensisch. Nachweis 1 15; Kodein-oxyd 1 105; Konstitut. d. Tropilens 1 464; capillaranalyt. Bestimm. 1 558; Konstitut. d. Berberins u. ähnl. — 1 684; Ephedrin u. *ps*-Ephedrin 1 824; Hydro-morphin 2 1829; Synth. von *i*-Chinolin-Derivv.; Entsteh. d. *i*-Chinolin— in d. Pflanze 2 2030, 2039; Synth. d. Oxy-berberins 2 2036; China—. XV. Part. Synth. d. Cinchonins 2 2088; Strychnos—. XI. Brucin-Salpetersäure-Rk.; Darst. d. Bis-apomethyl-brucins 2 2136; XII. Derivv. d. Bis-apomethyl-brucins 3 3040; XIII. Brucin-sulfonsäure Nr. IV 3 3049; Kodein-oxyd; Nitro-Amino- u. Oxy-kodein 2 2339, 2350; Kotarnin. VI. Einw. von Alkylmagnesiumverbb.: auf Tarkonin-jodmethylat 2 2353; auf Hydrastinin 2 2356; Synth. d. Berberins 2 2480;

- Methylier. d. alkoh. Hydroxyls im Morphin, Kodein u. d. Methylmorphimethinen 2 2633; Morphin. XII. Methyläther d. Kodeins u. sein Verh. bei d. erschöpfend. Methylier. 2 2751; katalyt. — Hydrier. 3 2862; Abbau d. *ps*-Pelletierins 3 3423.
- Alkohol, C_2H_5O .
- Alkohole, Perilla.— 1 54; Ident. d. — $C_{10}H_{18}O$ aus Gingergras-Öl mit *inakt.* Perilla.— 1 460; Synth. von Keton.— aus Diacetyl-[methyl-phenyl-hydrazon] 1 403; Abbau d. Aminosäuren zu — dehydr. Pilze; Vergär. d. Tyrosins zu Tyrosol 1 139; vgl. auch 1 888; Einw. auf $SOCl_2$ u. Rückbild. aus d. Chlorsulfinsäureestern 1 321; Bezeichn. stereoisomer. — d. Zucker-Reihe 1 361; Redukt. von — d. Diphenyl- u. Triphenylmethan-Reihe 1 441, 448, 450, 1105; Aufspalt. d. Cyclaminole; Verbb. mit Aminoaldehyden; Konstitut. d. Chinolin-, *i* Chinolin- u. Pyridin-Alkoholate 1 681, 692 [vgl. dazu 2 1801 Anm.]; vgl. 2 1419; Verlauf d. Rk. mit $HHlg$ 1 881; B. bei d. Einw. von Schimmelpilzen auf Aminosäuren 1 890; Enolisier. d. Citrals, Darst. von *i*-Geraniol 1 991; photochem. Redukt. von Nitraten u. Nitriten bei Ggw. von — 1 1011; Addit. von Hg-Acetat an Zimtsäureester in verschied. — 1 1049; photochem. Verbaliphat. — geg. Aceton 2 1280; indirekt. Anlager. an ungesätt. Säuren 2 1432; katalyt. B. aus Ketonen bzw. Aldehyden u. Reoxydat.; Redukt. ungesätt. — 2 1991; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit $C_2H_5.MgJ$ 2 2051; Addit. an Metaphosphorsäureester 2 2076; Absorpt.-Spektren von Triaryl-carbinol-Salzen 2 2557; Methylier. von — bezw. alkohol. Hydroxylen mit wss. $NaOH + CH_3J$ od. $(CH_3)_2SO_4$; Trenn. d. — von Äthern dehydr. Ferrocyankwasserstoffsäure 2 2633; Einw. von Magnesiumalkylaten auf Cholesteryl- u. α -Cholestylchlorid 3 2848; Synth. in d. fettaromat. Reihe. II. Umwandl. von $R.OH$ in $R.CH_2.OH$; Abhängigk. d. Geruchs d. — u. ihr. Acetate von d. Konstitut. 3 2867; Autoxydat. d. Glycerins 3 3141; Spektrochemie d. Enole u. Enol-Derivv. 3 3514; Bestimm. d. Enole nach K. H. Meyer 3 3537; Synth. α, α -diaryliert. Arabite 3 3543.
- Alkylierung, — d. techn. Cyanamid-Salze 3 3149; — u. Acylier. d. Cyanamids 3 3158.
- Alkylmagnesiumverbindungen, Einw.: auf Diacetyl-[methyl-phenyl-hydrazon] 1 403; auf Nitrosamine 1 898; Modifikat. d. Darst. von Säuren aus — u. CO_2 1 1046; Mechanismus d. Entsteh. von — 1 1157; Darst. d. (*p*- $CH_3.C_6H_4$). $MgBr$ u. Reakt. mit Methyläthylketon 2 1219; Rk. von $SnCl_2$ mit $C_2H_5.MgBr$ 2 1273; Einw. von Allylbromid u. Mg auf α, ϵ -Dibrom-pentan 2 1885; Anwend. d. Grignardschen Rk. auf Dihalogenverbb. (I.) 2 1918; Bestimm. akt. Wasserstoffs in organ. Verbb. mit $C_2H_5.MgJ$ 2 2048; Rk. mit $TeCl_4$ u. $(Ar)_3Te.Hlg$ 2 2289; Einw.: auf Dijodzinn-bis-essigester 2 2329; auf Tarkonin-jodmethylat 2 2353; auf Hydrastinin 2 2356; auf Azide 2 2525; auf $SiCl_4$ u. $R.SiCl_3$ 2 2640; auf Carvon u. Encarvon 2 2702; Verwend. z. Synth. von ω -Phenyl-carbinolen 3 2868; Einw. von CS_2 , Rk. mit Chlor-carbithiosäureester 3 3226; Einw. auf Tetramethyl-2.2.4.4-cyclo-butandion-1.3 3 3285; Einw. auf [Triacetyl-*l*-arabonsäure]-lacton 3 3543; Darst. u. synthet. Verwend. d. γ -Butylenyl- α -magnesiumsalze 3 3700.

Allantoin*, $C_4H_6O_3N_4$.

* Beziffer.:



Allen, C_3H_4 .

Allen-keten, C_3H_2O .

Allen ketene, Definit., Verss. zur Darst. 2 1633.

Allo-chlorophyll, Chem. Natur; Darst. von Allo-chlorophyllan aus Ahorn-Blättern, Phytol.-Gehalt, Zn-Verb., Allo-chlorophyllansäuren 2 1705.

Allo-kaffein, $C_8H_9O_5N_3$.

Allo-kaffursäure, $C_7H_{11}O_4N_3$.

Allophansäure, $C_2H_4O_3N_2$.

Alloxan, $C_4H_2O_4N_2$.

Alloxantin, $C_8H_6O_8N_4$.

Allylen, C_3H_4 .

Allyl-Gruppe, $C_3H_5(=CH_2.CH:CH_2)$.

Aluminium, Antikatalyt. Wirk. von palladinert. — 1 1016. — Oxyd (Tonerde), Polymerisat. d. Äthylens bei Ggw. von — 3 2983; Zersetzt. d. *cyclo*-Hexans bei Ggw. von — 3 2989. — Tribromid, Kondensat. von aromat. Kohlenwasserstoff. u. α -Brom-fettsäureestern mittels — 2 1222.

Ameisensäure, CH_2O_2 .

Amide vgl. Säureamide.

Amidine, $R.C(:NH).NH_2$. — Isomerie d. — 1 343, 810. †

Amidoxime, $R.C(:N.OH).NH_2$.

Amine, Neue Synth. von Basen d. Zuckergruppe: Amino-methylglykosid 1 132; Verb. von Sulfonsäurechloriden geg. *tert.* — 1 198; Hyperitanate aliph. — 1 224; Oxydat. d. Anilins (II.) 1 229, (III.) 3 3080; B., E., A. von Hexachloro- u. Hexabromo-Rutheneaten 1 306; -Osmeaten 1 308; Darst. d. Benzhydrylamins 1 411; Einw. auf Thiobiazolon-anile u. Endoxy-dihydrotria-

zolylmercaptane 1 561; vgl. 2 1573; quantit. Bestimm. d. Diazotier. von — 1 605; Imoniumsälze d. Benzidins 1 626, 2 1664; vgl. 1 959; Nitrier. d. Anilins (u. sein. Acyl-deriv.) 1 704; Einw. von R.Mg.Hlg. auf Nitroso- — 1 898; Amino-4-stilben 1 1107; Darst. von Chlor- u. Bromverb. aus organ. — (üb. d. Alkyl-benzanilidimidchloride) 2 1464; Amino-phenanthrene 2 1488; Synth. von α -Amino-ketonen mittels Hexamethylenetetramin 2 1542; Darst. von Küpenfarbstoffen aus α -Naphthochinon u. Arylendiaminen 2 1647; Einw. *tert.* — auf Säurechloride 2 1619; Einw. von Glycerin + H_2SO_4 auf — d. Anthracen-Reihe 2 1656; Bestimm. von NH_2 -Gruppen in —, Harn u. Proteinen (Nachtrag) 2 1684; Homologe u. Deriv. d. [β -Imidazolyl-4-äthyl]-amins 2 1721; *cycl.* Deriv. d. [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amins 2 1738; katalyt. B. aus Nitrokörpern, Salpetersäureestern u. Oximen, *i*-Cyanaten, Nitrilen u. *i*-Nitrilen, Redukt. aromat. u. Reoxydat. hydroaromat. — 2 1988; Synth. von *i*-Chinolin-Deriv. aus [β -Aryl-äthyl]- — 2 2036, 2039, 2480; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit $C_2H_5.MgJ$ 2 2052; Addit. an Metaphosphorsäureester 2 2077; Verb. von Amino-phenolen u. Arylendiaminen mit Alloxan 2 2156; B. bei Einw. von BaO u. $Ba(OH)_2$ auf Nitrokörper 2 2402; Thermochem. üb. Diazotier. von *o*- u. *p*-Toluidin, β -Naphthylamin, Benzidin u. Dianisidin 2 2437, 2443; Überf. aliph. Dihalogenverb. bzw. Nitro-nitrit- u. Dinitroverb. in Oxy- — u. Diamine 2 2527; Dihydro-terpenylamin 2 2560; Diamine d. Acenaphthen-Reihe 3 2853; Einw. auf Azodicarbonsäureester 3 3018; Cholesterylamin 3 3051; Antoxydat. aliph.

- Amin- u. Hydroxylverbb. (II.) 3 3141; Oxydat. fettaromat. — dech. Alloxan u. Isatin 3 3146; Alkylier. techn. Cyanamid-Salze; Darst. von Dimethylamin aus Kalkstickstoff 3 3149; Alkylier. u. Acylier. d. Cyanamids 3 3158; spektrochem. Verh. d. Dichlor- — 3 3203; Fehlen von Chromoisomerie in Lsgg. von Salzen d. Mono-, Di- u. Trialkyl- — 3 3290; *p*-Nitranilin- u. *p*-Phenylendiamin-arsinsäure 3 3293, 3300; Verh. einig. Metallhydroxyde geg. Amin- u. Alkylendiamin-Lsgg. 3 3319; B. von *N*-Chinhydronen aus *p*-Diaminen u. Jod, Brom od. Cyan; Einw. von Jod auf *o*-Diamine 3 3466; B. von *N,N'*-Dialkyl-harnstofften dech. Erhitz. von carbaminsaur. — 3 3481; Einw. von Methylamin u. Anilin auf Dehydro-[benzoyl-essigsäure]; gegenseit. Verdräng. d. NH_3 u. d. — im Mol. einig. Pyridon-Derivv. 3 3648.
- Amino-Gruppe, NH_2 . — Ersatz dech. Chlor u. Brom (üb. d. Alkylbenzanilidimidchloride) 2 1466; Bestimm. in Aminoverbb., Harn u. Proteinen (Nachtrag) 2 1684; Einfl. d. Einführ. von — auf d. biolog. Eig. d. Phenyl-arsinsäure 3 3092; vgl. dazu 3 3563; Einfl. auf d. Substitut. im Benzolkern 3 3179, 3561.
- Amino-ketone, Darst. u. Verh. d. α - — $\text{R}^1\text{CO}\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_2$ 1 57; vgl. 3 3091; Synth. von α - — mittels Hexamethylentetramin 2 1542.
- Amino-phenole, s. Phenole.
- Amino-säuren, Umsetz. von Imino-säure-Derivv. mit α -Oxy-nitrilen; Verlauf d. Streckerschen Reakt. 1 38; Imino-dicarbonsäuren 1 41; Einw. von NH_3 auf ungesättigte Säuren 1 44; Kondensat.-Prod. d. [α -Phthalimino-*i*-butyryl]-malonesters 1 70; Abbau zu Alkoholen dech. Pilze; Vergär. d. Tyrosins zu Tyrosol 1 139; B. von β -Lactamen aus Nitrosoverbb. bzw. Anilen u. Ketenen 1 366; Dibrom-3,5-anthranilsäure 1 425; Pyridin-Derivv. aus α,β -Dichlor-äther u. β -Amino-croton-säureester 1 489; Einw. von salpetrig. Säure auf *N*-Dimethyl-anthranilsäureester (Berichtig.) 1 547; Umwandl. in Oxysäuren dech. Schimmelpilze 1 888; Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. isomer. [Nitrobenzal-amino]-benzoesäuren 1 1103; α,α' -Äthylendiamino-*i*-buttersäure 1 1135; Synth. mercuriert. α -Anilino-fettsäuren 2 1300; Verwandl. d. Glutaminsäure in Prolin 2 1332; volumetr. NH_2 -Gruppen-Bestimm. (Nachtrag) 2 1684; Einw. von Brom auf α -Phthalimino-*n*-buttersäure u. -aceton 2 1905; Synth. von *i*-Chinolin-Derivv. aus Methylal u. β -Phenyl-alanin bzw. Tyrosin 2 2030; Rk. mit Metaphosphorsäureestern 2 2078; Homologie von Anthranil u. Methyl-anthranil 2 2409; vgl. dazu 2 2418 Anm. 2; Kondensat. d. Isatinsäure mit Oxy-thionaphthen, α,γ -Indandion u. α -Indanon 2 2585; Überf. von *d*- u. *l*-Leucin in *d*- u. *l*-Leucinsäure 2 2687; B. von Ameisensäure bei d. Gär. von — 3 2918; Verh. d. α -Phthalimino-*i*-butyrylhaloide bei d. Destillat. 3 3084; Antoxydat. d. Glykokolls bei Ggw. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 3 3141; Oxydat. dech. Alloxan, Isatin u. Chinon 3 3145; Einfl. auf d. Fumarsäure-Bild. dech. Schimmelpilze 3 3738.
- Amino-sulfinsäure, Geschichtl., B., E. d. NH_4 -Salz. 1 380.
- Amino-sulfone, Darst., Verss. zur Umwandl. von γ - u. δ - — in *cycl.* Verbb. 3 3628.
- Amino-sulfonsäure, B. aus Nitrosulfamid bzw. Hydrazin-[sulfonsäureamid]; Nitrier.; Methylester 1 397.
- Amino-tetrazotsäure, CH_3N_5 .

Amin-N-oxyde, Opt.-akt. — 1 356.

Ammelid, $C_6H_5O_3Na$.

Ammelin, $C_3H_5ON_5$.

Ammoniak, Einw. auf ungesätt.

Säuren (Croton- u. Fumarsäure, Crotonsäure + Glykokoll) u. Methylencyanhydrin 1 44; Einw. von SO_2 u. $SOCl_2$ 1 379; Synth. von Pyrrol- u. Furan-Derivv. aus α,β -Dichlor-äther, Acetessigeste u. — 1 493; Li-Derivv. 1 502, 731; vgl. 1 809; photochem. B. aus Nitraten u. Nitriten 1 1012; Verh. d. Nitrosonaphthole bzw. Naphthochinoxime geg. — 2 1328; Einw. von N_2O_3 , volumetr. N-Bestimm. 2 1685; katalyt. Redukt. von NO u. NO_2 zu — 2 1988; Addit. an Metaphosphorsäureester 2 2077; B. bei Einw. von BaO auf Nitrokörper 2 2402; Einw. auf Dehydro-[benzoylessigsäure] 3 2826; gegenseit. Verdräng. von — u. Amineu im Mol. einig. Pyridon-Derivv. 3 3648; B. aus Diazotetrazol-aminoguanidin u. ander. Tetrazenen 3 2948; B. aus $HNO_3 + H_2$ bei Ggw. von Cu od. Ni 3 3452, 3457.

Ammonium-Chlorid (Salmiak), Trenn. von sein. Alkylderivv. dch. Chloroform 3 3150.

Ammoniumverbindungen, Intermed. B. bei d. Entsteh. von Amino-, Imino- u. Nitrilosäuren 1 38; Asymmetrie d. Systems Na_2bcd ; B. aus *o*-Xylylendibromid, Coniin, Conhydrin u. α -Stilbazolin, sowie aus *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendibromid + *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendipiperidid 1 480; Konstitut. d. *ps*-Ammoniumbasen u. d. Farbstoffe d. Chinolin-, *i*-Chinolin- u. Pyridin-Reihe 1 680, 690; vgl. dazu 2 1801 Anm.; Spalt. von *asymm.* Bis- — in d. opt. Antipoden 1 1057; Einfl. d. Mediums u. d. Lichts auf d. Zerfallsgeschwindigk. *quart.* — 2 1406; Chinaldiniumbasen 2 1419; *quart.* Ammonium-

chloride aus Diphenyl-harnstoffchlorid u. Pyridin bzw. Chinolin 2 1584; Molekularzustand organ. Ammoniumhaloide in nicht dissoziierend. Medien; Darst. d. wasserfreien Salze u. Molgew. in Chloroform 2 1776; Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- u. Acridin-Salzen u. ihre Deut. als Valenzisomerie; Konstitut. 2 1783, 1801; Konstitut. d. Pseudobasen d. Chinolins (II.) 2 2670; kryoskop. Verh. *quart.* aromat. — in Bromoform u. kryoskop. Mess. d. Zerfallsgeschwindigk. d. *d*-Methylallyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromids 3 3072; Propenyl-benzol aus Trialkyl-cinnanyl-ammoniumsalzen 3 3224; Bemerkk. üb. valenzisom. Ammoniumsalze 3 3290; Spalt. von Trimethyl- $[\omega$ -phenoxy-alkyl]-ammoniumhydroxyden u. Konstitut. d. entsteh. ungesätt. Äther 3 3699.

Amyl-Radikal, C_5H_{11} .

Analyse, Neuere Fortschritte d. forensisch. Chemie (Vortrag); Nachweis von Arsen, Alkaloiden, Alkohol, Phosphor, Blut, Sperma, mikrochem. — von Metallegerungg. 1 5; Trenn. d. Cu von ander. Elementen mittels Acetylen; Empfindlichk. d. Reakt. zwisch. Acetylen u. ammoniakal. Cuprolsgg. 1 218, 223; — organ. Hypertitanate 1 225; auf d. Massenwirk.-Gesetz fußende (spektrochem.) — Methode binär. Verb. 1 268, 1189; vgl. 1 548; — von Vanadinhaloiden 1 510, 2 2537, 2541; quantitat. Bestimm. d. Diazotier. von Aminen 1 605; Benutz. d. chinoid. Imoniumsalze d. Benzidins zur Bestimm. d. Wirk.-Wert. von Oxydat.-Mitteln 1 626, 2 1674; vgl. 1 959; Verwend. von Carbalkyloxy-Derivv. zur quantitat. Bestimm. von Hydroxylen 1 701; therm. — von Gemisch. d. Nitro-aniline 1 704; Unterscheid. von Sulfoxyden u. Sulfonen mittels HBr 1 757; Bestimm.

von Ra u. Ionium in Uranerzen 1 772; Nachweis von NHLi_2 1 809; quantit. — von Gemeng. (mittels d. Zentrifuge) unt. Verwend. d. Differenzen im spez. Gew. 1 904; — von Gemisch. aus *i-* u. *tert.* Butylbromid 1 1006; Unterscheid. von Benzoyl-, Benzhydryl- u. Benzyl-2-benzoesäure mittels H_2SO_4 1 1080 Anm.; quantit. Bestimm. von Keto-Enol-Gemisch. (d. Acetessigesters): mittels d. Brechungsexponenten 1 1145; auf spektrochem. Wege (Berichtig.) 2 1771; Unterscheid. organ. Arsinsäuren u. Arsenoxyde dch. d. Verb. bei d. Redukt. 2 1261; — ungesätt. Oxime 1 1168; Anwend. von Äther in d. Metall. — 2 1815; Nachweis von Dioxindol als Indigo 2 1456 Anm. 4; Trenn. d. isomer. Nitro-phenanthrene 2 1490; Nachtrag zur Mittell. üb. Bestimm. von Aminogruppen u. zur — von Proteinen 2 1684; Nachweis von Äthylendimercaptan (mit H_2SO_4) 2 1699; — von Legierungg. dch. frakt. Erhitz. im Vakuum 2 1712; vergl. auch 2 1717; — von Zirkon u. dess. Verbb.; Verb. von ZrO_2 geg. HF 2 1753; Nachweis von Cholin u. Neurin mittels Hyperchlorsäure 2 1766; Trenn. von *o-* u. *p-*-Anissäure 2 1849; Titrat. d. FeO in Silicaten nach Pébal-Dölter 1 990; B. von CO bei d. — schwefelhalt. Verbb.; — von Gemisch. aus CO_2 , CS_2 , CO, H_2S , COS, H_2O u. Schwefeldampf 2 1931; gewichtsanalyt. Bestimm. akt. Wasserstoffs in organ. Molekülen (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{.MgJ}$) 2 2048; Brucin-Salpetersäure-Rk. 2 2136; Bestimm. von Anilin-Schwarz u. sein. Zwischenstufen mit TiCl_3 (Bemerkk. geg. Green u. Woodhead) u. Phenylhydrazin 2 2162; Bestimm. chinoid. Gruppen mit Phenylhydrazin; Entgegn. an Willstätter u. Cramer 2 2573; — von Eisen- u.

Mangan-arseniden: Bestimm. von Arsen als Uranyl-arseniat 2 2385; Trenn. bzw. Bestimm. von Nitrilen u. Acylecyaniden mit Anilin: Bestimm. von HCN neb. Dicyan 2 2456, 2475; spektrochem. Nachweis von Triaryl-methylen u. -carbinol-Salzen 2 2558; Trenn. d. Äther von Alkoholen mittels Ferrocyanwasserstoffsäure 2 2635; — von Keto-Enol-Gemisch. (d. Acetessigesters): nach d. Titrat.-Methode 2 2718; vgl. auch 2 2767; Bestimm. d. Enolisat.-Geschwindigk. mittels d. FeCl_3 -Rk. 2 2725; — von Keto-Enol-Gemisch. d. Benzoyl-essigester 2 2729; Bestimm. von Enolen nach K. H. Meyer 3 3537; quantit. colorimetr. Bestimm. von Enolen mit FeCl_3 2 2772; Wasser-Bestimm. im absol. Alkohol 3 2883; Nachweis von 3-wertig. Titan.; Verwend. von TiCl_3 als Reag. auf Gold 3 2909; Verbrenn. von Cholesterin-Derivv. 3 3052 Anm.; Trenn. 5- u. 6-gliedrig. *cycl.* Kohlenwasserstoffe dch. $\text{Pd} + \text{H}_2$ 3 3124; Trenn. d. Dimethylaminhydrochlorids von NH_4Cl dch. Chloroform 3 3150; Abscheid. von Aminoaryl-arsinsäuren als Azoverbb. d. β -Naphthols 3 3301; Unterscheid. d. isom. Arsanilsäuren, Sulfanilsäuren u. Amino-benzoesäuren 3 3305, 3306 Anm.; Konstitut.-Ermittel. ungesätt. Verbb. dch. katalyt. Redukt. bei Ggw. von Pt-Metallen 3 3426; Bestimm. d. Oxydat.-Grad. von Jodverbb. 3 3497; Bestimm. d. Acetons neb. ähnl. Verbb. 3 3578; Unterscheid. echt. Peroxysalze von Salzen mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd 3 3589, 3599, 3603.

Anellierung, Definit. von *linear.*, *angular.*, *cis-* u. *trans-bisangular.* — 2 1234.

Anethol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.

Anile (Schiffsche Basen), Desmotropie-Erscheinungg. bei Isatin. — 2

1 338, 810; Indigrot-— 1 346; B. aus Ketenen + Nitroverbind.; Umwandl. in β -Lactame 1 365.

Anilin, C_6H_7N .

Anilin-Schwarz, Einfach chinoid. —, $C_{48}H_{40}N_8$ (= Proto-emeraldin).

Anilin-Schwarz, Zweifach chinoid. —, $C_{48}H_{38}N_8$ (= Emeraldin-Green).

Anilin-Schwarz, Dreifach chinoid. —, $C_{48}H_{36}N_8$ (= Nigranilin); —, hydrolysiert. —, $C_{48}H_{35}ON_7$.

Anilin-Schwarz, Vierfach chinoid. — (Oxydat.-Schwarz) (= Pernigranilin), $C_{48}H_{34}N_8$; —, hydrolysiert. (nachoxydiert.), $C_{48}H_{33}ON_7$.

Anisaldehyd, $C_8H_8O_2$.

Anisalkohol, $C_8H_{10}O_2$.

Anisidin, C_7H_9ON .

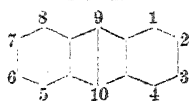
Anisol, C_7H_8O .

Anissäure, $C_9H_8O_3$.

Anthocyanine, I. — artig. Oxydat.-Prod. d. Quercetins 3 3487.

Anthracen*, $C_{14}H_{10}$.

* Beziffer:



Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$.

[Anthrachinon-azhydrin-3.2], $C_{56}H_{26}O_8N_4$.

[Anthrachinon-azin-3.4], $C_{28}H_{12}O_4N_2$.

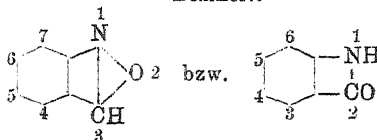
Anthrachinon-bis-thioxanthon, $C_{28}H_{12}O_4S_2$.

Anthrachinon-thioxanthon, $C_{21}H_{10}O_3S$.

Anthrahydrochinon, $C_{14}H_{10}O_2$.

Anthranil**, C_7H_5ON .

** Beziffer:



Anthranilsäure, $C_7H_7O_2N$.

Anthranol, $C_{14}H_{10}O$.

Anthranon, $C_{14}H_{10}O$.

Anthroensäure, $C_{15}H_{10}O_2$.

Anthrol, $C_{14}H_{10}O$.

Anthron, $C_{14}H_{10}O$.

Anthron-azin, $C_{28}H_{16}O_2N_2$.

Anthroxan, C_7H_5ON .

Anthroxansäure, $C_8H_5O_3N$.

Antiarol, $C_9H_{12}O_4$.

Antimon, Mikrochem. Bestimm. 1 14; Trenn. von Cu mittels Acetylen 1 219; Trenn. (als $SbCl_5$) von ander. Chloriden dch. Äther 2 1324; elektrochem. B. von schwarz. — in CS_2 2 1832; Rk. mit Mangan 3 2833. — Pentachlorid, Verh. geg. Äther 2 1316. — Trichlorid, Verh. geg. Äther 2 1316; Einw. auf Triphenylstibin u. Diphenylquecksilber 2 2316.

Apo-äthyltheobromin, $C_9H_{12}O_4N_4$.

Apo-campfersäure, $C_9H_{14}O_4$.

Apo-campholid, $C_9H_{14}O_2$.

Apo-campfersäure, $C_9H_{16}O_2$.

Apo-cyanine, Konstitut. 1 682; Definit., B., E., A. von Erythro- u. Xantho-— 1 690.

Apo-kaffein, $C_7H_7O_5N_2$.

Apo-kodein, $C_{18}H_{19}O_2N$.

Apo-safranin, $C_{18}H_{15}ON_3$.

Apo-theobromin, $C_6H_5O_5N_3$.

Apparate, — für d. forensisch. Anal.: Kühlfaden für Capillaren, — zur Bestimm. d. Selbstentzünd.-Temp. organ. Stoffe, für spektroskop. Blut-Nachweis, zum Filtrier. von klein. Flüssigkeitsmengen 1 9, 20, 25, 26; — zur frakt. Krystallisat. unt. Luft-Ausschluss 1 93; — für Mikropolarisation 1 129; — zur Redukt. von Ketonen an Blei-Elektroden 1 326; vgl. auch 1 337; Stalagmometer mit automat. Tropfenzähl- u. Viskostagonometer 1 556 Anm.; — zur Mess. d. Dampfdrucks flüss. Gemische 1 678; — zur quantitativ. Bestimm. von Hydroxylen mittels

- d. Carbalkyloxy-Derivv. **1** 702; — zur Bestimm. d. Erstarr.-Punkt.; — zur Vak.-Destillat. klein. Shst.-Mengen **1** 705; — für d. quantit. Anal. dch. Zentrifugier. **1** 905; Schüttelrohr für katalyt. Redukt. **1** 1015; — zur Darst. von *keto-* u. *enol*-Acetessigester (Filtrieren usw. in geschloss. — bei tief. Temp.) **1** 1140, 1144; — zur ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimm. (mit Ablesung. bei verschied. Verdünn.) **2** 1331; — zur Redukt. von Eisenoxiden dch. H_2 u. H_2O -Dampf u. zur ballist. Bestimm. d. Magnetisierbark. **2** 1610, 1615; — für Destillat. im Vakuum bei hoh. Temp. **2** 1712; elektr. Wolfram-Widerstandsofen **2** 1717; — für katalyt. Redukt. u. Oxydatt. **2** 1996; — zur gewichts-analyt. Bestimm. d. akt. Wasserstoffs in organ. Verbb. mit C_2H_5MgJ **2** 2049; — zur Darst. von $TiCl_3$ **3** 2907; — zur elektr. Darst. von H_2O_2 aus Knallgas **3** 2957, 2962; Blei-Rührerkathode **3** 3637 Anm. 2.
- Aquo-pentammin-kobaltisalze, Verh. **1** 877.
- Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.
- Arabit, $C_5H_{10}O_5$.
- Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$.
- Arginin, $C_6H_{14}O_2N_4$.
- Argon, Atomgew. (Fischer u. Hähnel) **1** 5; frakt. Krystallisat., Atomgew.; Dichte, Sdp., Schmp. **1** 92.
- Arsacetin, $C_8H_{10}O_4NaS$.
- Arsanilsäure, $C_6H_5O_3NaS$.
- Arsen, Forensisch. Nachweis; Fehlen in normal.menschl. Organen (Entgegn. an Gautier); Marshsche Probe **1** 6; Trenn. von Cu mittels Acetylen **1** 219; kolloid. Lsg. in Hydrazin **1** 389; Verh. organ. Verbb. mit 3- u. 5-wertig. — (Arsinsäuren, Arsenoxyde u. Arsenoverbb.) bei d. Redukt. **2** 1261; Einw. auf Eisen u. Mangan; Bestimm. als Uranylarseniat **2** 2378, 2385; Rk. mit Mangan **2** 2669, **3** 2831. — Trichlorid, B. aus salzsaur. [Amino-4-phenyl]-arsendichlorid; Verb. mit Anilin **1** 1071; Verh. geg. Äther **2** 1316.
- Arsenide, I. Eisen- u. Mangan— **2** 2378, 2669.
- Arsenobenzol, $C_{12}H_{10}As_2$.
- Arsensäure, Ferromagnet. Eigg. d. Arseniate **2** 2664; Rk. mit *p*-Nitroanilin **3** 3294; Haftfestigk. d. — Rest.: in d. isom. Arsanilsäuren **3** 3305; in d. [Oxy-4-phenyl]-arsinsäure **3** 3149; in d. (diazotiert.) [Amino-4-nitro-3-phenyl]-arsinsäure **3** 3578.
- Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$.
- Asaronsäure, $C_{10}H_{12}O_5$.
- Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$.
- Asbest, Verwend. von platinirt. — als Katalysator **1** 1005.
- Asparagin, $C_4H_8O_3N_2$.
- Asparaginsäure, $C_4H_7O_4N$.
- Assimilation, Nitrat- u. Nitrit— **1** 1009.
- Assoziation, Molgew. assoziiert. Stoffe u. Berechn. d. —-Faktors; Temp.-Koeffiz. d. mol. Oberflächen-Energie u. Anzahl d. Krystallgruppen bei assoziiert. Verbb. **3** 3620.
- Atomgewichte, Jahresbericht d. Internat. —-Kommiss. für 1911; — d. Cl, Li, Sr, P, V, Te, Rh, Pt, He, Ne, Kr, Xe u. Ar **1** 1: — d. Ar **1** 92.
- Atoxyl, s. $C_6H_5O_3NaS$ [Amino-4-phenyl]-arsinsäure, Na-Salz d. —.
- Atropasäure, $C_9H_9O_2$.
- Aufruf zur Errichtung ein. van't Hoff-Denkmal. u. Begründ. ein. van't Hoff-Stiftung **2** 2272, **3** 2816.
- Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemiker-Standes, Protokoll

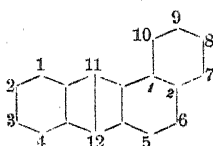
der Sitzung vom 8. Juli 1911 2 2277.
 Autoracemisation s. Racemie.
 Autoxydation, — aliphat. Amino- u. Hydroxylverb. II. Verh. von Glycerin, Glycerinsäure, Glykonsäure, Glykolsäure, Milchsäure u. Glykokoll in Ggw. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 3 3141.
 Autunit, Verhält. von Ra:U im — 1 773.
 Auxochrome s. Farbe.
 Azafran, Wurzel-Farbstoff d. — 1 850.
 Azafrin, Vork., E., A. 1 850.
 Azelainsäure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$.
 Azelaon, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.
 Azibenzil, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$.
 Azide s. Stickstoffwasserstoffsäure.
 Azido-Gruppe, $\cdot\text{N}_3\left(\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{---} \text{N} < \text{N} \end{smallmatrix}\right)$.
 Azimino-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$.
 Azobenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$.
 Azofarbstoffe s. Farbstoffe.
 Azomethin-Gruppe, $\text{CHN}(=\text{N}:\text{CH})$.
 Azophenin, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4$.
 Azoverbindungen, *o*-Arylazo-verb. heterocycl. Phenole: Methyl-3-arylazo-4-[oxy-5-*i*-oxazole] bzw. -[*i*-oxazolone-5] 1 238; Umwandl. d. Arylazo 4-*i*-oxazolone in Azopyrazolone 1 467; neue Darst.-Methode (aus Säurehydraziden) 1 1127; Verteil.-Satz d. Auxochrome bei — (Methoxy-azobenzolen) 2 2386; B. bei Einw. von BaO auf Nitrokörper 2 2402; thermochem. Untersuch. üb. B. d. — (Benzol-azo- β -naphthol) 2 2429, 2436; (*o*- u. *p*-Toluolazo-, Diphenyl-disazo-4.4'- u. Dimethoxy-3.3'-diphenyldisazo-4.4'- β -naphthol) 3 2437, 2443; Arylazo-acetondicarbonsäureester u. der. stellungsisom. Kondensat.-Prodd. mit Hydrazinen 3 2835; — d. Benzimidazol- u. Benzoxazol-Reihe 3 2919; Azodicarbonsäureester 3 3018; Isolier. von

Aminoaryl-arsinsäuren als β -Naphthol— 3 3301; s. a. Diazoverbindungen.
 Azoxybenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2$.
 Azoxyverbindungen, Azoxy-2.2'-benzaldehyd 2 1966.

B.

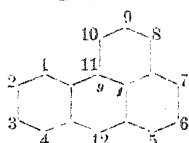
Barium, Frakt. Adsorpt. von —-Ra-Salzen dch. kolloid. Kieselsäure 2 2336. — Oxyd, Wirk. als Redukt.-Mittel: Einw. auf Nitrokörper 2 2402.
 Basen s. Amine.
 Baumwolle s. Cellulose.
 Beckmannsche Umlagerung, Umlagerung. III. —. Verh. d. Pivalophenons; Einfl. d. Konfigur. d. Oxime; Entgegn. an Montagne 2 1201, 1207; Einfl. d. Konfigur. u. d. Basizität d. Oxime auf d. Verlauf d. —; Auftret. von Oxim-hydrochloriden als Zwischenprodd. 2 1533.
 Beersches Gesetz s. Spektrochemie.
 Beilstein-Herausgabe, Bericht üb. d. »Vereinig. von Förderern d. —« 1 257, 377, 2 1198.
 Benz- s. a. Phen-.
 Benzaldazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$.
 Benzaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$.
 Benzal.-Rest, C_7H_6 ($=\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:$).
 Benzanilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$.
 Benzanilid-imidechlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NCl}$.
 [Benz-1.2-anthracen], $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$.
 [Benz-1.2-anthrachinon], $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
 [Benzanthren-1.2]*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$.

* Beziffer.:

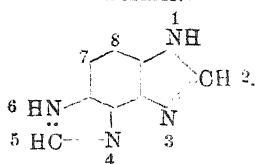


[Benzanthren-1.9]*, $C_{17}H_{12}$.

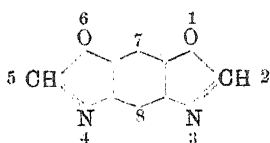
* Beziffer.:

[Benzanthron-1.2], $C_{18}H_{12}O$.[Benzanthron-1.9], $C_{17}H_{10}O$.Benz-bis-imidazol**, $C_8H_6N_4$.

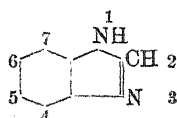
** Beziffer.:

Benz-bis-oxazol***, $C_8H_4O_2N_2$.

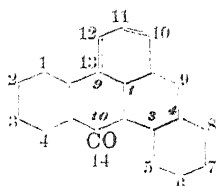
*** Beziffer.:

(ms-)[Benz-dianthren-1.9.1'.9']
 $C_{28}H_{16}$.(ms-)[Benzdianthron-1.9.1'.9']
(Helianthron), $C_{28}H_{14}O_2$.Benzenyl-Rest, $C_7H_5(=C_6H_5.C:)$.Benzenyl-tetrazolsäure, $C_7H_6N_4$.Benzhydrol, $C_{13}H_{12}O$.Benzhydryl-Rest, $C_{13}H_{11}$ [$(C_6H_5)_2CH.$].Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$.Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$.Benzilid, $C_{28}H_{20}O_4$.Benzilsäure, $C_{14}H_{12}O_3$.Benzimidazol****, $C_7H_6N_2$.

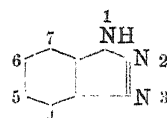
**** Beziffer.:

[Benzo-3.4-benz-1.9-anthron-10]*****, $C_{21}H_{12}O$.

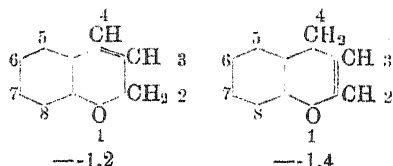
***** Beziffer.:

N-Benzochinhydron, $C_{12}H_{14}N_4$.Benzochinitrol, $C_8H_5O_3N$.Benzochino-dimethan, C_8H_8 .Benzochino-keten, $C_8H_4O_2$.Benzochinol, $C_8H_6O_2$.Benzochino-methan, C_7H_6O .Benzochinon, $C_6H_4O_2$.Benzoessäure, $C_7H_6O_2$.Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$.Benzol, C_6H_6 .Benzol-azimid*****, $C_6H_5N_3$.

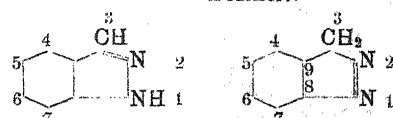
***** Beziffer.:

Benzol-azimidol, $C_6H_5ON_3$.Benzolazo-sulfon, $C_{12}H_{10}O_2N_2S$.Benzonitril, C_7H_5N .Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.[Benzo-pyran]*****, C_9H_6O .

***** Beziffer.:

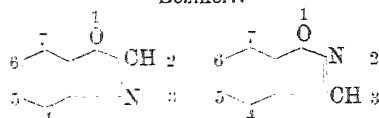
[Benzo-pyrazol]*****, $C_7H_6N_2$.

***** Beziffer.:



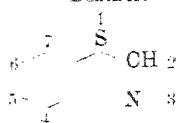
[Benzo-suberan], $C_{11}H_{14}$.
 Benzo-[sulfon-chinon], $C_6H_4O_3S$.
 Benzoxazin, C_8H_7ON .
 Benzoxazinon, $C_8H_5O_2N$.
 Benzoxazol*, C_7H_5ON .

* Beziffer.:



Benz-*l*-oxazol s. Anthranil.
 Benzoyl-Gruppe, C_7H_5O (= $C_6H_5.CO$).
 Benzthiazol**, C_7H_5NS .

** Beziffer.:



Benzpinakon, $C_{26}H_{22}O_2$.
 Benztriazol, $C_6H_5N_3$.
 Benzyl-Gruppe, C_7H_7 (= $C_6H_5.CH_2$).
 Benzyliden-Rest, C_7H_6 (= $C_6H_5.CH$).
 Berberin, $C_{20}H_{19}O_5N$.
 Bergapten, $C_{12}H_8O_4$.
 »Berichte«-Bezugspreis: für ausländ. Mitglieder 2 2276, im Buchhandel 3 3403.
 Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$.
 Bezifferung s. Nomenklatur.
 Bildungswärme s. Thermochemie.
 Biphenyl s. Diphenyl.
 Birotation s. Opt. Aktivität.
 Bis-apomethyl-brucin, $C_{21}H_{22}O_4N_2$.
 Bis-[chinolin-dihydrid-3,4]-spiran-3,3', $C_{17}H_{14}N_2$.
 Bis-indan-spiran, $C_{17}H_{16}$.
 Biuret, $C_2H_5O_2N_3$.
 Blausäure, CHN .
 Blei, Mikrochem. Bestimm. 1 14: ungesätt. —alkyle; B. von Di- u. Tetraalkyl—; Rk. von —natrium mit Alkylhaloiden 1 323, 325 Anm., 337; antikatalyt. Wirk. von palla-

diniert. — 1 1016; Abtrenn. aus —-Legierungg. dch. Erhitz. im Vakuum 2 1712; Verbb. mit Na 3 3269; — Chlorid, Verh. geg. Ather 2 1316.

Bleialkyle, B., E., A. ungesätt. — ($R_2Pb < u. R_3Pb$) 1 323, 337.

Bleichung, — u. Polymerisat. 1 960, 2 1294.

Bier. Vork. von Tyrosol im — 1 146.

Bis-[acetyl-acetonato]-kobaltdinitrit, B., E., A. von Salzen 2 1870.

»Blume«-Bildung, Mechanismus d. — bei d. Gerbstoffen 1 837.

Blut, Forensisch. Nachweis 1 21.

Bohnsche Base, $C_{14}H_{16}ON_2$.

Borneol, $C_{10}H_{18}O$.

Brandstiftung, Forensisch. Nachweis 1 18.

Braunkohlen, Bestimm. d. Selbstentzünd.-Temp. 1 21.

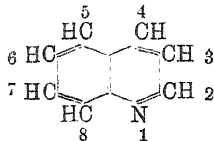
Brechungsindex s. Molekular-Refrakt. u. -Dispers.

Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$.

Brom, Einw. auf Benzidin: Bestimm. d. Oxydat.-Wert. wäßrig. —-Lsgg. 1 628, 2 1674; vgl. 1 959; Ersatz von NH_2 - od. $COOH$ -Gruppen dch. — (üb. d. Alkyl-benzanilidimidbromide) 2 1464; Einw. von S bzw. S_2Br_2 + — auf V_2O_5 ; Einw. von — auf V_4C_3 2 2535; Bromide d. Anisalcinnamal-ketons 2 2691; Verh. von Acetessigester geg. alkal. —-Lsg. Titrat. von Enolformen mit — 2 2719, 2725; vgl. auch 2 2767, 3 3537; Verh. d. Benzoyl-essigester 2 2729; spektrochem. Verh. d. — Verbb. 3 3193; vgl. dazu 3 3683; Einw. auf *p*-Arylendiamine 3 3468; Einw. auf Nitronsäuren, Abspalt. aus gem.-Nitro—-verbb. 3 3491.

Bromo-1-ammin-2-bis-äthylen-diamin-kobaltisalze, Konfigurat.-Änder. bei B. u. Rkk. d. — 1 874.
 Bromoform, $CHBr_3$.

- Carbonyl-Gruppe, CO. — Vergl.
 d. Reakt.-Fähigk. d. an C u. N
 gebund. NO- u. — 1 368; Redukt.
 zu CH₂ dch. Hydrazin 2 2206.
 Carboxäthylgruppe, .COOC₂H₅.
 Carboxoniumverbindungen, B.,
 E., A. von — d. Xanthon- u.
 Fluoran-Reihe 3 3505.
 Carboxylase, Definit. u. Wirk. 2
 2479.
 Carboxylgruppe, COOH. — Ersatz
 dch. Chlor od. Brom (üb. d. Alkyl-
 benzanilidimidhaloide) 2 1467.
 Carbylamine s. *i*-Nitrile.
 Carnotit, Verh. von Ra:U im —
 1 773.
 Caron, C₁₀H₁₆O.
 Carosche Säure s. Sulfomonoper-
 säure.
 Carvomenthol, C₁₀H₂₀O.
 Carvomenthon, C₁₀H₁₈O.
 Carvon (Carvol), C₁₀H₁₄O.
 Carvylamin, C₁₀H₁₇N.
 Caryophyllen, C₁₅H₂₄.
 Caryophyllensäure, C₉H₁₄O₄.
 Casein, Abscheid. aus d. Milch dch.
 Zentrifugier. 1 906; Einw. von
 N₂O₃, volumetr. N-Bestimm. 2 1687.
 Cellulose, Mercerisierte Baumwolle;
 Bemerkk. geg. O. Miller 1 151, 153;
 Entgegn. 1 728; Veranschaulich.
 d. reduzier. Wirk. dch. Küpen-
 farbstoffe 2 1312; Löslichk. in
 Lsgg. von Cu(OH)₂ in Äthylen-
 diamin 3 3322.
 Cetyl-Radikal, C₁₆H₃₃.
 Chalkon, C₁₅H₁₂O.
 Chemische Reichsanstalt 1 262,
 2 2276.
 Chinacetophenon, C₈H₈O₃.
 Chinaldin, C₁₀H₉N.
 Chindolin, C₁₅H₁₀N₂.
 Chinhydrone, C₁₂H₁₀O₄.
 Chinhydrone, Bemerkk. zu M. M.
 Richters Abhandl. üb. Konstitut.
 d. — 2 1503; Definit. von N—,
 B. aus *p*-Diaminen u. Jod 3 3466.
 Chinidin, C₂₀H₂₄O₂N₂.
 Chinin, C₂₀H₂₄O₂N₂.
 Chinisatin, C₉H₅O₃N.
 Chinisatinsäure, C₉H₇O₄N.
 Chinitrole, — aus Tribrom-*p*-xyle-
 nol u. HNO₃ 1 177.
 Chinoide, B. von Chinitrolen u.
 Chinolen aus Tribrom-*p*-xynol 1
 177; Ableit. d. *ms*-Anthroesäure u.
 d. farbig. Halogenderivv. von chi-
 noid. Anthracen 1 205; Konstitut.
 d. Oxydat.-Prodd. d. Anilins mit
 HBrO₃ u. Persulfaten 1 229; Farb-
 stoffe aus Methyl-[amino-4-phenyl]-
 sulfid u. *p*-Anisidin 1 615; gefärbte
holo- und *meri*-chinoide Imonium-
 salze d. Benzidius u. ihre Benutz.
 zur Bestimm. d. Wirk.-Wertes von
 Oxydat.-Mitteln 1 626, 2 1674; vgl.
 1 959; Konstitut. d. Chinhydrone;
 Bemerkk. geg. M. M. Richter 2
 1503; Konstitut. d. Alloxantins 2
 2155; —. XXV. Anilin-Schwarz (V.)
 2 2162; XXVI. *o*-Chinone 2 2171;
 vgl. dazu 2 2632; XXVII. Chlor-
 derivv. d. Brenzcatechins u. *o*-Ben-
 zochinons 2 2182; Auftret. chinoid.
 Eigg. bei Anthrachinon-Derivv.;
 Nachweis von — mittels Phenyl-
 hydrazin 2 2370; Anilin-Schwarz
 u. seine Zwischenkörper 2 2570;
 N-Chinhydrone 3 3466; Auffass. d.
 farbig. » — Carboniumsalze« d.
 Xanthon- u. Fluoran-Reihe als
 Oxoniumsalze 3 3505.
 Chino-ketene, Definit., Verss. zur
 Darst. 2 1623.
 Chinol, C₈H₆O₂.
 Chinolan, C₉H₉N.
 Chinolin*, C₉H₇N.
 * Beziffer.:


Chinone, Darst. aus aromat. Kohlen-
 wasserstoffen u. Oxalylchlorid; Ace-
 anthren-chinon u. Derivv. dess. 1

203,852: Dimethyl-2,7-phenanthrenchinon **2** 1453; Einw. von Semicarbazid auf Phenanthrenchinone u. der. Oxime; B. von Phenanthrazinen **1** 276; Oxy-4- u. Nitro-4-phenanthrenchinon **1** 740; Synth. von Phenyl-2-anthrachinon u. Dianthrachinonyl-2,2' **1** 1077; Synth. von Anthrachinon- u. Dianthrachinonyl-2,2'-Derivv. **1** 1092; Nitroso-naphthole od. -oxime **2** 1327; Konstitut. d. Chinhydrone; Bemerkk. geg. M. M. Richter **2** 1503; Verss. zur Darst. von Chino-ketenen **2** 1623; Küpenfarbstoffe aus α -Naphthochinon **2** 1647; Erklär. d. Rk. zwisch. — u. HCl bzw. HBr **2** 1700; neue Bild.-Weise von Acenaphthenchinon aus Acenaphthen **2** 1749; Verss. zur Darst. von *m*- u. d. Naphthalin-Reihe **2** 1958; Bestimm. von — u. —-Derivv. mit Phenylhydrazin **2** 2162; vgl. dazu **2** 2573; Chlor-derivv. d. *o*-Benzochinons; Addit. von HCl u. Polymerisat. **2** 2182; Benzochinon-1,2; Vork. von desmotrop. Formen u. Polymerie bei — **2** 2172; vgl. dazu **2** 2632; Auftret. chinoid. Eigg. bei Anthrachinon-Derivv. **2** 2370; Derivv. d. Dimethyl-3,4- u. -4,5-benzochinons-1,2 **2** 2498; Kondensat. von Isatinsäure mit Thionaphthenon, α,γ -Indandion u. α -Indanon **2** 2585; Farblacke von Oxy- — **2** 2653; Abbau d. [Benz-1,2-anthrachinons] zur Anthrachinon-dicarbonsäure-1,2 **3** 2992; B. von Amino-2-anilino-5-benzochinon-1,4-bis-phenylimid-1,4 (Börnsteins »Amino-2-benzochinon-1,4-bis-phenylimid-1,4«) bei d. Oxydat. d. Anilins **3** 3080; Anthrachinon-thioxanthone **3** 3125; Oxydat. von Aminosäuren deh. Alloxan, Isatin u. *p*-Benzochinon **3** 3145; Übergänge von d. Phenanthrenchinon- zur Phenanthren-Reihe **3** 3241; B. von *N*-Chinhy-

dronen aus *p*- — -diimiden u. *p*-Arylendiaminen **3** 3466; Fluorescenz in d. *p*-Benzochinon-Reihe; Konstitut. d. leuchtend. u. nichtleuchtend. —-Derivv. **3** 3469; Kondensat. von *p*- — mit Indolen u. Pyrrolen mit β -ständig. Wasserstoff; Bestätig. d. Posnerschen —-Formel **3** 3605.

Chitin, $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$.

Chlor, Atomgew. (Gray u. Burt, Scheuer) **1** 2; Einw. von — bzw. — + Schwefel auf V_2O_5 , V_4C_3 u. VCl_3 **1** 509; Einw. auf Benzidin **1** 960; vgl. dageg. **2** 1674; Ersatz von NH_2 - od. $COOH$ -Gruppen deh. — (üb. d. Alkyl-benzanilidimidchloride) **2** 1464; —-Derivv. d. Brenzcatechins u. *o*-Benzochinons **2** 2182; spektrochem. Verh. d. —-Verbb. **3** 3193; vgl. dazu **3** 3683; B. bei Einw. von Acetylchlorid auf KNO_3 **3** 3333.

Chlor-anil, C_6O_2Cl .

Chlor-anilsäure, $C_6H_2O_4Cl_2$.

Chlorjod, Einw. auf *p*-Kresol-methyläther **2** 1708.

Chloro-1-ammin-2-bis-äthylen-diamin-kobaltisalze, Konfigurat.-Änder. bei B. u. Rkk. d. — **1** 874; Spalt. von *inakt.*, B. E., A. von *opt.-akt.* — **2** 1890.

Chloro-1-aquo-2-bis-äthylen-diamin-kobaltisalze, Konfigurat.-Änder. bei B. d. — **1** 875.

Chloro-1-bromo-2-bis-äthylen-diamin-kobaltisalze, Konfigurat.-Änder. bei Rkk. d. — **1** 874.

Chloroform, $CHCl_3$.

Chlorokodid, $C_{18}H_{20}O_2NCl$.

Chloro-1-nitro-2-bis-äthylen-diamin-kobaltisalze, B., E., A. von *racem.* u. *opt.-akt.* —; Überf. in Nitro-aquo-, Dinitro- u. *i*-Rhodanato-bis-äthylendiamin-kobaltisalze **3** 3272.

Chloro-1-nitro-6-bis-äthylen-diamin-kobaltisalze, Konfigurat.-Änder. bei B. d. — **1** 875.

Chlorophyll, Chem. Naturd. Allo—;
 Zerleg. d. Chlorophyllans (Phytol-
 Gehalt), Chlorophyllansäuren 21705.
 Chlorophylline, Löslichk., Isolier.
 von α - u. β - — 1 1124.
 Chloro-1-*i*-rhodanato-6-bis-
 äthylendiamin-kobaltisalze,
 Konfigurat.-Änder. bei Rkk. d. —
 1 874.
 Chlor-sulfinäure (Cl.SO.OH), Ge-
 schichtl.; B., E., A. von —estern;
 Umwandl. in Dialkylsulfite 1 319.
 Chlorwasserstoff s. Salzsäure.
 Cholestanol, $C_{27}H_{48}O$.
 Cholestenon, $C_{27}H_{44}O$.
 Cholesterin, $C_{27}H_{46}O$.
 Cholestrophan, $C_8H_6O_3N_2$
 Cholin, $C_5H_{15}O_2N$.
 Chrom. Verh. d. Hexammin-, Chloro-
 u. Aquo-pentammin—salze 1 876:
 Spiegelbild-Isomerie bei —verbb. I.
 Dichloro-bis-äthylendiamin-chromi-
 salze 3 3132.
 Chromoisomerie s. Farbe.
 Chromotropie s. Farbe.
 Chromsäure, Katalyse d. H_2O_2 dch.
 — u. Dichromate; Erwid. an Spi-
 talsky 1 147. — Dy-Salz, B.,
 E., A. 2 1276.
 Chrysaniisäure, $C_{16}H_{12}O_3N_2$.
 Chrysen, $C_{18}H_{12}$.
 Chrysofluoren, $C_{17}H_{12}$.
 Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$.
 Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$.
 Cinchoninon, $C_{19}H_{20}ON_2$.
 Cinchoninsäure, $C_{10}H_7O_3N$.
 Cinchotoxin, $C_{19}H_{22}ON_2$.
 Cineol, $C_{10}H_{18}O$.
 Cinnameryl-Gruppe, C_8H_7 (= $C_6H_5.CH:CH$).
 Cinnamoyl-Gruppe, C_9H_7O (= $C_6H_5.CH:CH.CO$).
 Cinnamyl-Gruppe, C_9H_9 (= $C_6H_5.CH:CH.CH_2$).
 Cinnamyliden-Gruppe, C_9H_8
 (= $C_6H_5.CH:CH.CH$).
 Citraconsäure, $C_5H_6O_4$.
 Citral, $C_{10}H_{16}O$.

Cocain s. $C_{15}H_{19}O_4N$, [Methyl-imino]-
 1.5-[benzoyl-oxy]-3-*cyclo*-heptan-
 carbonsäure-2, Methylester d. —.

Conhydrin, $C_8H_{17}ON$.

Conicein, $C_8H_{15}N$.

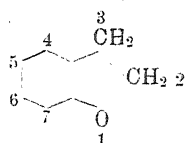
Crotonaldehyd, C_4H_6O .

Crotonlacton, $C_4H_4O_2$.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$.

Cumaran*, C_8H_8O .

* Beziffer.:

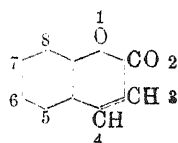


Cumaranon, $C_8H_6O_2$.

Cumarilsäure, $C_9H_6O_3$.

Cumarin**, $C_9H_6O_2$.

** Beziffer.:

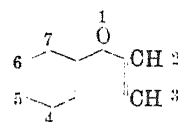


[Cumarin-cumaron] s. [Cuma-
 ron-cumarin].

Cumarinsäure, $C_9H_6O_3$.

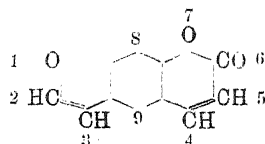
Cumaron***, C_8H_6O .

*** Beziffer.:



[Cumaron-cumarin-4':5',6:7]****,
 $C_{11}H_6O_3$.

**** Beziffer.:



Cumarsäure, $C_9H_8O_3$.

Cumol, C_9H_{12} .

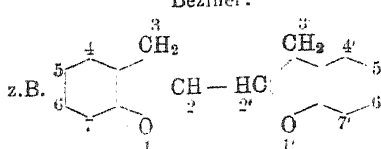
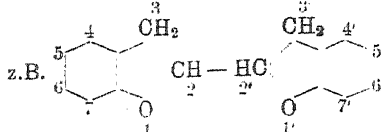

Cuprisalze } vgl. unt. Kupfer.
 Cuprosalze }

Curcuma-Öl, III. Verss. zur Darst. d. Curcumasäure; Synth. d. γ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure 1 584; IV. Synth. d. α -Methyl- α -*p*-tolyl-*n*-buttersäure 2 1218.
 Curcumasäure, $C_{12}H_{16}O_2$.
 Cyan, C_2N_2 .
 Cyan-anilsäure, $C_8H_2O_4N_2$.
 Cyan-cyclaminane, III. Verh. d. Cyan- β -acridane bei d. HCN-Ab-spalt. u. Verseif. 2 2052; IV. Synth. von Cinchoninsäuren, Einw. von Halogenen, B. von Cyclaminen aus Alkyl-cyclaminonen 2 2058.
 Cyan-Gruppe, .CN.
 Cyanide s. Nitrile.
 Cyanin, $C_{19}H_{18}ON_2$.
 Cyanine, Konstitut. d. —, *i*-u. Apo- — 1 683, 690; vgl. 2 1419.
 Cyansäure, CHON.
 Cyanursäure, $C_3H_3O_3N_3$.
 Cystin, $C_6H_{12}O_4N_2S_2$.
 Cytidin, $C_9H_{13}O_5N_3$.
 Cytidin-nucleotid, $C_9H_{14}O_8N_3P$.
 Cytosin, $C_4H_5ON_3$.

D.

Daktyloskopie, Verwend. für forensisch. Zwecke 1 33.
 Dehydro-camphenylsäure, $C_{10}H_{14}O_2$.
 Dehydrogenisation s. Oxydation.
 Dehydro-indigo, $C_{16}H_8O_2N_2$.
 Dekajod-nonadekaoxyd ($J_{10}O_{19}$) (von Milton), Darst., E., A., Ident. mit bas. Jodi-jodat, O:J.JO₃ 3 3497.
 Depside, Acyl-salicylo-salicylsäuren 1 431; analyt. Verwert. d. Carbalkyloxy-Derivv. 1 701; s. a. Gerbstoffe.
 Desmotropie s. Tautomerie.
 Desoxy-benzoin, $C_{14}H_{12}O$.
 Desoxy-xanthin, $C_5H_6ON_4$.
 Destillation, App. zur — klein. Sbst.-Mengen im Vakuum 1 709; — d. Zinns im Vakuum; Anal. von Legierungg. dch. frakt. — im Va-

kuum; App. hierzu 2 1711; vgl. auch 2 1717.
 Dextrose, $C_6H_{12}O_6$.
 Diacetanilid, $C_{10}H_{11}O_2N$.
 Diacetylen, C_4H_2 .
 Diäthylamino-Gruppe, $(C_2H_5)_2N$.
 Diallyl, C_6H_{10} .
 Dialursäure, $C_4H_4O_4N_2$.
 Diamid, N_2H_4 s. Hydrazin.
 Diamine s. Amine.
 Diaminosäuren s. Aminosäuren.
 Dianisidin, $C_{14}H_{16}O_2N_2$.
 Dianisol, $C_{14}H_{14}O_2$.
 Dianthrachinonyl, $C_{28}H_{14}O_4$.
 Dianthron, $C_{28}H_{18}O_2$.
 Diaquo-1,6-bis-äthylendiamin-kobaltisalze, Konfigur.-Änder. bei B. d. — 1 875.
 Diaquo-tetrammin-kobaltisalze, Verh. 1 877.
 Diazoaminoverbindungen s. Triazene.
 Diazohydrazoverbindungen s. Tetrazene.
 Diazoimino-Gruppe, .N₃.
 Diazomethan, CH_2N_2 .
 Diazo-sulfanilsäure, $C_6H_5O_4N_2S$.
 Diazoverbindungen, Sandmeyersche Reakt. 1 250; — aus [*p*-Amino-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure 1 601; vgl. auch 3 3756;
 Diazotier. von Amino-phenanthren-chinonen 1 741; Diazoniumsulfate; Einw. von SO₂ auf Diazoniumsalze 2 1415; thermochem. Untersuchch. üb. Azo- u. —. IV. Neutralisat.-Wärme d. Diazoniumbasen: B d. *n*-Diazotate u. d. Benzolazo- β -naphthols 2 2429; V. Diazotier. d. *o*- u. *p*-Toluidins, β -Naphthylamins, Benzidins u. Dianisidins 2 2437, 2443; Einw. von Diazoniumsalzen auf Aceton-dicarbonsäureester u. [Oxy-5-pyrazolyl-3]- bzw. [Arylazo-4-oxy-5-pyrazolyl-3]-essigester 3 2838; Diazohydrazide aus Diazotetrazol 3 2946; — aus d. *p*-Phenylendiamin-arsinsäure 3 3300; Kon-

- stitut d. aliphat. — 2 2522, 3 3336;
Einw. auf [Oxy-4-phenyl]-arsinsäure
(-sulfonsäure u. -carbonsäure) 3
3449; Rk. aliphat. — mit ungesätt.
Säuren 3 3712; s. a. Azoverbb.
- Dibromo-1.6-bis-äthylendia-
min-kobaltisalze, B. aus Chloro-
1-bromo-2-bis-äthylendiamin-ko-
baltisalzen; Konfigurat.-Änderungg.
bei Rkk. d. — 1 874; Einw. von
 NH_3 2 1893.
- Dibromo-disulfamin-kalium-
platinit, B., E., A. 3 3120.
- Dicarbonensäuren s. Säuren.
- Dichloro-1.2-bis-äthylendia-
min-chromisalze, B., E., A.
Spalt. u. Racemisat. 3 3132.
- Dichloro-1.2-bis-äthylendia-
min-kobaltisalze, Konfigurat.-
Änder. bei B. d. — 1 875; B., E.,
A. *racem.* u. *opt.-akt.* — 3 3279.
- Dichloro-1.6-bis-äthylendia-
min-kobaltisalze, Konfigurat.-
Änder. bei Rkk. d. — 1 874; Einw.
von NH_3 2 1890.
- Dichloro-diiminosulfon-tetra-
kaliumplatinit, B., E., A. d.
trans— 3 3119.
- Dichloro-disulfamino-plato-
salze, B., E., A., Konfigurat., Um-
lager.zweierstereoisom. —, Einw. von
KOH, Pyridin, KBr u. KJ 3 3115.
- Dicumaranyl*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$.
* Beziffer:

z.B. 
Dicumaranyl-2.2'.
- Dicumaronyl, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
- Dicyandiamid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$.
- Dicyandiamidin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_4$.
- Dielektrizitätskonstante, Be-
zieh. d. — d. Solvenzien u. ihr.
zersez. Wirk. auf *quart.* Ammonium-
bromide 2 1407.
- Digallussäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$.
- Dihydroxo-kobalt-tetranitrit,
B., E., A. d. Sr-Salz. 2 1869.
- Dihydroxylamin, NH_2O_2
[$=\text{NH}(\text{OH})_2$].
- Diimid, $\text{N}_2\text{H}_2(=\text{NH}:\text{NH})$. — Verss.
zur Gewinn.; B. von Derivv. 3
3018.
- Diisatinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$.
- Dijodo-disulfamin-kaliumpla-
tinit, B., E., A. 3 3120.
- Diketo- s. Dioxo-.
- Diketone s. Ketone.
- Dikohlenmonopersäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$),
Einw. von H_2O_2 auf $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 3 3592;
B. von Salzen d. — aus CO_2 u.
 Na_2O_2 ; Erkenn. d. Salz. NaHCO_4
von Wolfenstein als $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$,
 H_2O_2 ; Darst., E., A. von $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$
3 3596, 3602.
- Dimethacrylsäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.
- Dimethylamino-Gruppe, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$.
- Dinitro-1.2-bis-äthylendiamin-
kobaltisalze. Darst. von *inakt.*,
B., E., A. von *opt.-akt.* — 2 2449,
3 3277.
- Dinitro-1.6-bis-äthylendiamin-
kobaltisalze, Verss. zur Spalt.;
B., E., A. d. *d*-Camphersulfonats
2 2446, 2454.
- Dioxindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.
- Dioxo-hydrinden, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$.
- Dipenten, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.
- Diphenochinon, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$.
- Diphenol, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$.
- Diphensäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$.
- Diphenyl**, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.
** Beziffer:—

- Diphenylmethylolid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$.
- Diphthalyl, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$.
- Diphthalylsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$.
- Diresorcin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$.
- Dispersion s. Molekular-Refraktion
u. -Dispersion.

Disulfide, Umwandl. in Verbb. Ar. S.Hlg u. B. aus letzter. 1 769; spektrochem. Verb. 3 3202.

Disulfomonopersäure (Hyperschwefelsäure, $H_2S_2O_8$), Unterscheid. echt. Persulfate von Sulfaten mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd: Umlager. in letzter. 3 3593.

Dithio-acetanilid, $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$.

Doppelbindungen, Anlager. von NH_3 an ungesätt. Säuren 1 44; Reakt.-Fähigk. d. Kohlenstoff— in Indigrot-anilen-2 1 346; Einw. von Acetanhydrid auf ungesätt. Aldehyde (Cital) 1 991; Einfl. mehrfach. Bindungg.: auf d. spektrochem. Verb. analog. Verbb. 2 1293; auf d. Fluoreszenz u. Radiolumineszenz von Kohlenwasserstoff. 2 1296; katalyt. Redukt. ungesätt. Verbb. 2 1989; Natur d. Kohlenstoff— III. Bromide d. Anisal-cinnamal-acetons 2 2691; katalyt. Partial-Redukt. mehrfach ungesätt. Verbb. 3 2863; Addit. von HBr an α -Phenyl-butadien, Cinnamyliden-malonsäure u. -essigsäure 3 2974; spektrochem. Verb. von Verbb. mit — u. ungesätt. Atomen (Halogenen, O^{II} , S^{II} , N^{III} , P^{III}) 3 3188; Spektrochemie ungesätt. Verbb.: Kritik d. Abhandl. von Eisenlohr 3 3679; Konstitut-Ermittel. ungesätt. Verbb. dech. katalyt. Redukt. bei Ggw. von Pt-Metallen; Geschichtl. u. Anwend.; Beziehh. d. »aromat. Charakters« von Verbb. zur Lage d. —, Kritik d. Kekulé-, Werner-, Knövenagel- u. Thioleschen Theorien 3 3426; Spektrochemie d. Enole u. Enol-Derivv. 3 3514, 3679.

Drehungsvermögen s. Optische Aktivität.

Dreifache Bindung s. u. Doppelbindung.

Dynnon, $C_{16}H_{14}O$.

Dysprosium, B., E., A. von Salzen 2 1274.

E.

Edestin, Hydrolyse u. Bestimm. d. Bestandteile 2 1690.

Ehrenmitglieder, Dankschreiben von J. M. van Bemmelen 1 170; von G. Ciamician 1 171.

Eisen, Mikrochem. Bestimm.; metallograph. Prüf. 1 14, 17; antikatalyt. Wirk. von palladiniert. — 1 1016; Einw. von NO auf Ferrosalze; Konstitut., Lichtabsorpt., elektr. Verh., Einfl. von Säuren, Salzen u. organ. Solvenzien auf d. absorbierte NO-Menge, B. »kondensiert. Komplexe« 2 1424; Oxydnt. dech. $H_2 + H_2O$ -Dampf; Magnetisierbark. von — pulver u. Gemisch. mit —-oxyden 2 1613; katalyt. Redukt. u. Oxydnt. in Ggw. von — 2 1984, 3 3180; Einw. von Arsen 2 2379. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316; —-Rk. tautom. Verbb. 1 1142; —-Rk. d. Enole: 2 2725; quantit. colorimetr. Bestimm. von Enolen mit — 2 2772. — Oxyd, Redukt. dech. H_2 u. H_2O -Dampf, spez. Gew. 2 1608. — Oxydul., B. bei d. Redukt. von Fe_3O_3 od. Fe_3O_4 bzw. Oxydat. von Fe dech. $H_2 + H_2O$ -Dampf; Kritik älter. Angaben 2 1608, 1616; Titrat. d. — in Silicaten nach Pebal-Dölter 1 990. — Oxydul-oxyd, Darst. dech. Redukt. von Fe_3O_3 mit H_2 u. H_2O -Dampf; spez. Gew., Magnetisierbark. 2 1608.

Eisen-arsenide, B., E., A. d. Verbb. FeAs u. $FeAs_2$ 2 2378, 2382.

Eiweißstoffe, Quantitat. Trenn. von Salzen, Kohlehydraten u. — dech. Zentrifugier. 1 904; Bestimm. d. NH_2 -Gruppen in — (Nachtrag) 2 1684; Entsteh. pflanzl. Alkaloide aus — 2 2032.

Elektrochemie, Elektrosynthesen. IV. $CO + H_2$, $CO + CH_4$, $CO_2 + H_2$ 1 312; B. ungesätt. Bleialkyle bei d. elektrolyt. Redukt. von Ketonen

an Pb-Elektroden 1 323, 337; elektrolyt. Redukt. d. Methyl-1-xanthins 1 1033; elektr. Wolfram-Widerstandsofen 2 1717; Verdampf. von Sb u. Tein CS_2 ; B. von schwarz. Sb u. Te, sowie von CTe_2 2 1832; elektrolyt. Redukt.: d. Anisaldehyds 2 2148; d. Indols 2 2159; elektrochem. Synth. d. Blausäure aus C, H u. N bezw. Acetylen u. N 2 2475; Synth. von hochproz. H_2O_2 mittels d. still. elektr. Entlad. 3 2956; Einfl. d. elektrolyt. Dissoziat. auf d. opt. Dreh.-Vermög. 3 3133; elektrochem. dargestellt. Percarbonate u. Persulfate 3 3589, 3595; elektrolyt. Redukt. nitriert. Rhodanbenzole 3 3636.

Elementar-analyse s. Analyse.

Ellagen-Gerbsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_{19}$.

Ellagsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$.

Emeraldin (Willstätter-Moore), $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4$; (Green), $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_8$.

Endothio-dihydro-triazol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$.

Endoxy-dihydro-triazol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_3$.

Enole s. Tautomerie.

Enzyme s. Fermente.

Ephedrin, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$.

Epi- (Vorsilbe), Definit. 1 360.

Epichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$.

Epimerie, Definit. von — u. Epimeren 1 360.

Epi-rhodeonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Epi-rhodeose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Erdalkalien } s. Metalle.

Erden, Seltene }

Erdöl (Petroleum), Forensisch. Prüf., Explosion von —-Lampen, Entflamm.-Punkt 1 18; Synth. von Naphthenen d. — dech. katalyt. Redukt. von Phenolen u. cycl. Ketonen 1 669; Veränder. d. Eigg. dech. Zentrifugier. 2 1676; katalyt. B. verschied. —-Arten 2 1994.

Erstarrungspunkt, Apparat zur Bestimm.; — von Gemisch.: d. Nitro-aniline 1 705; d. Toluol-sulfchloride 2 2506.

Erythrose, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$.

Essigester s. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Essigsäure, Äthylester d. —.

Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

Ester s. Säureester.

Esterifikation s. Säureester.

Eucarvon, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

Eugenol, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Euxanthon, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$.

Evoden, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$.

Evodia aubertia Cord., Äther. Öl aus — 3 2885.

Exaltation s. Molekular-Refraktion u. -Dispersion.

F.

Fagaramid, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Fagara ranthoxyloides Lam., Äther. Öl aus d. Früchten 3 3325; Isolier. von Fagaramid aus d. Wurzelrinde von — 3 3717.

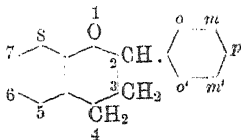
Farbe, Auffass. d. »Homochromoisomerie« als Polymorphie u. Kontroverse darüber 1 834, 2 2001, 3 3152; Beziehh. zwisch. — u. Konstitut. bei d. isomer. [Nitrobenzal-amino]-benzoesäuren 1 1103; Konstitut. d. gefärbt. Na-Derivv. von Diarylketonen 1 1182; — d. Nitroso-naphthole bzw. Naphthochinon-oxime u. ihr. Salze 2 1328; hypsochrome Wirk. von Acylen 2 1733; Polymerie als Ursache d. —-Verschiedenheit bei organ. Ammoniumhaloiden 2 1776; Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- u. Acridin-Salzen u. ihre Deut. als Valenz-isomerie 2 1783; — d. Diazomethan-Derivv. 2 2200 Anm.; Verteil.-Satz d. Auxochrome bei Azoverbb. 2 2386; Halochromie-Erscheinungg. bei Farblacken aus Oxy-ketonen u. -chinonen 2 2653; colorimetr. Bestimm. von Enolen mit FeCl_3 2 2772; vgl. auch 2 2725; Einfl. ein. Ersatz. von NH . dech. .S.; Vergl. von Anthrachinon-acri-

- donen u. -thioxanthonen 3 3125;
Fehlen von Chromoisomerie in Lsgg.
d. Alkylamin-Salze 3 3290.
- Farben-Reaktionen s. Farbe.
- Farblacke s. Farbstoffe.
- Farbstoffe, Oxindirubin 1 114;
Oxindigo 1 124, 315; Darst. von
Arylazo-4-*i*-oxazolonen u. Umwandel.
in Arylazo-pyrazolone; Geschichtl.
üb. Pyrazolon- — 1 238, 467; Des-
motropie-Erscheinung. bei Isatin-
anilen 1 338, 810; Indigrot- u. [Thio-
indigo-Scharlach]-anile 1 346; Synth.
d. Tetrabrom-5.7.5'.7'-indigos 1 425;
Einfl. von Kolloid. u. Blutgiften auf
d. Oberfläch.-Spann. (Tropfengröße)
von — Lsgg.; analyt. Verwert. 1
557; *holo*- u. *meri*-chinoid. Imo-
niumsalse d. Benzidins 1 626, 2
1674; vgl. 1 959; Konstitut. d. — aus
Amino-4- [thiophenol-methyläther]
u. -phenol 1 614, 619; Konstitut. d.
Chinolin-, *i*-Chinolin- u. Pyridin- —
1 680; Chinolin-, I. Apocyanine
1 690; Wurzel- — d. Azafrans 1 850;
— aus Aceanthren- u. Acenaphthen-
chinon-1.2 1 853; Theorie d. Indigo-
Färbungg. (XXI.) 2 1225; Redukt.
d. Küpen- — dch. Cellulose 2 1313;
Chinualdin- — 2 1419; kolloidchem.
u. ander. Beobacht. an d. Pyran-
thron-Küpe 2 1448; Dehydro-indigo.
III. Zers. dch. Säuren u. Alkalien 2
1455; Küpen- — aus α -Naphthochi-
non; Vergl. ders. mit substantiv.
Azo- —; Verh. d. Leukoverbb. zur
Faser 2 1647; Benzanthron u. dess.
Redukt.-Prodd. 2 1661, 1671; Ab-
bau d. Indanthrens u. sein Verh.
geg. Benzoylchlorid u. NaOC_2H_5 ;
hypsochrome Wirk. d. Acyle 2 1727;
spektrograph. Studien in d. Phthalein-
Gruppe 2 1944; Zus. d. Phthalein-
salze 2 1954; Trioxo-thioxanthone
2 2146; Anilin-Schwarz (V.) 2 2162;
chinoide Eigg. bei Anthrachinon-
Deriv. ([Benz-1.2-anthrachinon]) 2
2370; B. blauer — bei d. Rk. zwisch.
aromat. Kohlenwasserstoffen, Dicyan
u. AlCl_3 2 2458; Anilin-Schwarz u.
seine Zwischenkörper 2 2570; Vergl.
d. färber. Eigg. von Salzen d. Chin-
dolin-, Thiochindolin-, Carbochin-
dolin- u. Indochinolin-carbonsäuren
2 2589; Isomer. d. Aposafrafrans u.
dritt. Isomer. d. Phenosafrafrans 2
2622; dritt. Isomer. d. Aposafrafrans
2 2628; Farblacke. I. Zinnverb. von
Oxy-ketonen u. -chinonen 2
2653; Phthaleine d. Diresorcin-
3.5.3'.5' 2 2678; Verwendbark. von
Ti-Formiaten als Beizen 3 2913;
Azo- — d. Benzimidazol- u. Benz-
oxazol-Reihe; färber. Eigg. d. Benz-
bis-imidazole u. *bis*-oxazole 3 2919;
Darst. von Aldehyden d. Oxindols,
Indoxyls u. Oxy-3-thionaphthens aus
Indigo u. indigoiden —; Überf. d.
Aldehyde in Thioindogenide u. Di-
indyl-methan- — 3 3098; Einw. von
 SO_2 u. Sulfiten auf — verschied.
Klassen 3 3172; Anthocyanine. I.
Anthocyanin-artig. Oxydat.-Prod. d.
Quercetins 3 3487; Synth. d. Buteins
3 3502; Azo-4- — aus Nitro-3- u.
Oxy-3-phenylarsinsäure 3 3578; Sa-
licylsäure-azo- — 3 3756.
- Fencho-camphoron, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$.
- Fenchon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.
- Fermente (u. Enzyme), Vergär.
d. Tyrosins zu Tyrosol 1 139; vgl.
auch 1888; Vergär. d. Brenztrauben-
u. Oxalessigsäure dch. d. Carboxy-
lase d. Hefe 2 2478; enzymat. B.
u. Zerstör. von Ameisensäure bei
d. alkoh. Gär. 3 2919; s. a. Gär-
rungsschemie.
- Ferrocyanwasserstoffsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{Fe}$.
- Ferromagnetismus s. Magneto-
chemie.
- Fette, Bestimm. d. Selbstentzünd.-
Temp. von — u. Ölen 1 21.
- Fettsäuren s. u. Säuren.
- Fibrin, Hydrolyse u. Bestimm. d.
Bestandteile 2 1687.

Filtrieren, App. zum — klein Flüssigk.-Mengen 1 26.

Flavan*, $C_{15}H_{14}O$.

* Beziffer.:



Flavanthren, $C_{28}H_{12}O_2N_2$.

Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$.

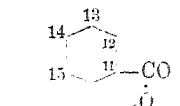
Flavonol, $C_{15}H_{10}O_3$.

Flüssige Krystalle, Beziehl. zwisch. Konfigur. u. Auftret. von — — 1 639.

Fluor, Einw. auf Vanadin u. dess. Chloride; Bestimm. neb. Vanadin 2 2539.

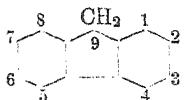
Fluoran**, $C_{20}H_{12}O_3$.

** Beziffer.:



Fluoren***, $C_{13}H_{10}$.

*** Beziffer.:



Fluorenon, $C_{13}H_8O$.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$.

Fluorescenz, — u. Radiolumineszenz einig. Kohlenwasserstoffe mit Äthan-, Äthyl- u. Acetyl- u. Acetyl-Resten 2 1294; — in d. *p*-Benzochinon-Reihe 3 3469.

Fluorwasserstoff (Flußsäure), Quarz-Zusatz bei d. Aufschließ. bas. Silicate mit — + H_2SO_4 1 990; Verh. von ZrO_2 geg. — 2 1753; Einw. auf Vanadinbaloide 2 2539.

Forensische Chemie, Neuere Fortschritte d. — (Vortrag) 1 5.

Formaldehyd, CH_2O .

Formaldoxim, CH_3ON .

Formamid, CH_3ON .

Formanilid, C_7H_7ON .

Formazyl-Radikal, $C_{13}H_{11}N_4 [= C(N_2H.C_6H_5).N:N.C_6H_5]$.

Formhydroxamsäure, CH_3O_2N .

Formhydroximsäure, CH_3O_2N .

Formyl-Radikal, $.CHO$.

Fructose, $C_6H_{12}O_6$.

Fuchson, $C_{19}H_{14}O$.

Fuchson-imin, $C_{19}H_{15}N$.

Fuchson-imoniumhydroxyd, $C_{19}H_{17}ON$.

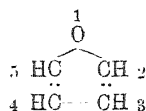
Fulven, C_8H_6 .

Fumarsäure, $C_4H_4O_4$.

Furfural-Rest, $C_5H_4O (= C_4H_3O .CH:)$.

Furfuran****, C_4H_4O .

**** Beziffer.:



Furfurol, $C_5H_4O_2$.

Furfuryl-Radikal, $C_5H_5O (= C_4H_3O.CH_2.)$.

Furodiazol, $C_2H_2ON_2$.

Furoyl-Gruppe, $C_5H_3O_2 (= C_4H_3O.CO.)$.

Furyl-Gruppe, C_4H_3O .

G.

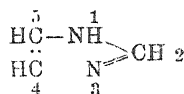
Gärungschemie; Abbau von Aminosäuren zu Alkoholen; Vergär. d. Tyrosins zu Tyrosol 1 139; Einw. von Hefe- u. Schimmelpilzen auf Aminosäuren 1 888; Gär. d. Brenztraubensäure u. Oxalessigsäure als Vorlesungsversuch 2 2477; alkoh. Gär.; Rolle d. Ameisensäure; Verh. geg. Hefe; enzymat. B. u. Zerstör., Auftret. als Zwischenprod. 3 2915; Mechanismus d. alkoh. Gär.; Rolle d. Phosphorsäure u. d. Dioxycetons 3 2932.

Galaktit, $C_6H_{14}O_6$.

Galaktonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
 Galaktose, $C_6H_{12}O_6$.
 Gallacetophenon, $C_8H_8O_4$.
 Gallobenzophenon, $C_{13}H_{10}O_4$.
 Galloyl-Radikal, $C_7H_5O_4$
 [= (HO)₃^{3.4.5}C₆H₂.CO.].
 Gallussäure, $C_7H_6O_5$.
 Gas-Analyse s. Analyse.
 Gelatine, Bedeut. d. —. Fäll. für d.
 Gerbstoff-Chemie 1 838; Hydro-
 lyse u. Bestimm. d. Bestandteile 2
 1690.
 Geranial, $C_{10}H_{16}O$.
 Geraniol, $C_{10}H_{18}O$.
 Geraniolen, C_8H_{16} .
 Gerbstoffe, Analyt. Verwert. d.
 Carbalkyloxy-Derivv. 1 702; IV.
 Galloyl-ellagsäure; Mechanismus d.
 »Blume«- u. Leder-Bild.; Bedeut.
 d. Gelatine-Fäll. 1 837; anthocyanin-
 artig. Oxydat.-Prod. d. Quercetins
 3 3487.
 Gerhardtit, B. aus $Cu(NO_3)_2 + H_2$
 bei hoh. Temp. u. Drucken, E.,
 A. 3 3454.
 Geruch, Abhängigk. d. — d. Al-
 kohole C_6H_5 . [CH₂]_x.OH bzw. ihr.
 Acetate von d. Konstitut. 3 2869.
 Geschäftsordnung: d. Bibliothek 2
 2275; d. Vorstandes 2 1195.
 Gingergras-Öl, Ident. d. Alkohols
 $C_{10}H_{16}O$ aus — mit inakt. Perilla-
 alkohol 1 460.
 Glaukoninsäure, $C_{31}H_{29}O_6N_3$.
 Gliadin, Hydrolyse u. Bestimm. d.
 Bestandteile 2 1690.
 Gluc- s. Glyk-.
 Glutaconsäure, $C_5H_6O_4$.
 Glutaminsäure, $C_5H_9O_4N$.
 Glutarsäure, $C_5H_8O_4$.
 Glyceride s. Fette.
 Glycerin, $C_3H_8O_2$.
 Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$.
 Glycin, $C_2H_5O_2N$.
 Glycyl-Rest, $C_2H_4ON(=NH_2.CH_2$
 .CO.).
 Glykoheptose, $C_7H_{14}O_7$.
 Glykokoll, $C_2H_5O_2N$.

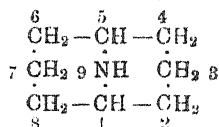
Glykol, $C_2H_6O_2$.
 Glykolaldehyd, $C_2H_4O_2$.
 Glykole s. Alkohole.
 Glykolsäure, $C_2H_4O_3$.
 Glykonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
 Glykose, $C_6H_{12}O_6$.
 Glykoside s. Kohlehydrate.
 Glyoxal, $C_2H_2O_2$.
 Glyoxalin*, $C_3H_4N_2$.

* Beziffer.:



Glyoxim, $C_2H_4O_2N_2$.
 Glyoxylsäure, $C_2H_2O_3$.
 Gold, Verwend. von Äther in d. Anal.
 von —-Legierungg.; Zus. d. —-
 Münzen 2 1324; Nachweis mit $TiCl_3$
 3 2914. — Chlorid. Verh. geg.
 Äther 2 1316.
 Gold-chlorwasserstoffsäure,
 Verh. d. Salze gegen Äther 2 1321.
 Granatal, $C_8H_{12}O$.
 Granatanin**, $C_8H_{15}N$.

** Beziffer.:



Granatenin, $C_8H_{13}N$.
 Granatolin, $C_8H_{15}ON$.
 Granatonin, $C_8H_{13}ON$.
 Grignardsche Reaktion s. Alkyl-
 magnesiumverbb.
 Guajak-Tinktur, Nachweis von
 Blut mit — 1 23.
 Guanidin, CH_5N_3 .
 Guanidino- } Rest. CH_4N_3
 Guanidyl- }
 [= $NH_2.C(=NH)NH-$].
 Guanin, $C_5H_5ON_5$.
 Guanosin, $C_{10}H_{13}O_5N_5$.
 Guanyl-Rest, CH_2N_2
 [= $NH_2.C(=NH)-$].
 Guayule-Kautschuk s. Kaut-
 schuk.

Gulit, $C_6H_{14}O_6$.

Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Gummi arabicum, Verwend. als Schutzkolloid für Pd-Hydrosol bei katalyt. Redukt. **3** 2863.

Gyrlon, $C_{13}H_{12}ON_2$.

Gyrolon, $C_{13}H_{12}O_2N_2$.

H.

H-Säure, $C_{10}H_9O_7NS_2$.

Haare, Hydrolyse von Hunde-— u.
Bestimm. d. Bestandteile 2 1690.

Hämatoporphyrin, $C_{34}H_{38}O_6N_4$.
$$\text{Hämin, C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4\text{ClFe.}$$

Hämocyanin, Hydrolyse u. Bestimm.
d. Bestandteile 2 1690.

Hämoglobin, Hydrolyse u. Bestimm. d. Bestandteile d. Rinder—
2 1690.

Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$.

Hagemannscher Ester s. $C_8H_{10}O_3$,
Methyl-2-oxo-4-cyclo-hexen-2-car-
bonsäure-1, Äthylester d. —.

Halochromie s. Farbe.

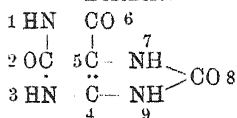
Halogene, Capillaranalyt. Bestimm.
1 558; Reakt.-Fähigk. halogeniert.
 Methane mit Metallen **2 1640;** aliph. — verbb. aus α -Pipicolin **1 1039;** Ersatz von NH_2 - u. COOH -Gruppen dch. Cl u. Br **2 1464;** Bromier. von Acetophenon u. ähnl. Ketonen; Isolier. ein. Enol-dibromids **2 1552;** Anwend. d. Grignardschen Rk. auf Dihalogenverbb. (I.) **2 1918;** Umsetz. aliph. Dihalogenverbb. mit AgNO_3 **2 2526;** Einfl. auf d. Rk. zwisch. Nitrilen, Methylalkohol u. HCl **3 2900;** spektrochem. Verh. d. Halogenverbb. **3 3190;** vgl. dazu **3 3680;** — Verbb. d. *n*-Butan-Reihe **3 3699.**

Halogen-fettsäuren s. Säuren.

Harn, Capillaranalyt. Untersuch. 1
558; volumetr. Bestimm. d. NH_3 -
Gruppen bezw. d. Stickstoffs in --
Bestandteilen (Nachtrag) 2 1684.

Harnsäure*, $C_5H_4O_3N_4$.

* Beziffer.:



Harnsäure-glykol, $C_5H_6O_5N_4$.

Harnstoff, CH_4ON_2 .

Harnstoffchlorid, CH_2ONCl .

Harnstoffe, Carbamidderivv. d. Phenylhydrazins **2** 1573; B. von *N,N'*-Dialkyl-— deh. Erhitz. d. entspr. Carbamate **3** 3481; vergl. **3** 3473.

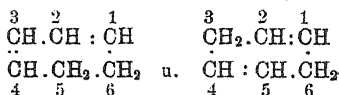
Hefe, Umwandl. d. Tyrosins in Tyrosol dch. — Gär.; B. von Tyrosin u. Tyrosol aus — Eiweiß 1 139; vgl. auch 1 888; Definit. u. Wirk. d. Carboxylase aus — 2 2479; Verh. von — u. —-Preßsaft geg. Ameisensäure 3 2915; Vergär. von Dioxyceton dch. — u. —-Preßsaft 3 2935.

Hefe-Nucleinsäure, IV. Isolier. d.
Cytidin- u. Uridin-Nucleotids I 1027.

Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$.

Helium, Atomgew. (Watson) 13.
cyclo-Hexadien**, C_6H_8 .

** Beziffer. d. Isomeren:



cyclo-Hexadien-1.3 *cyclo*-Hexadien-1.4

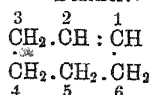
Hexajod-tridekaoxyd (J_6O_{13}) (von
Kämmerer), B., E., Ident. mit bas.
Jodi-jodat 3 3498.

Hexamethylentetramin, $C_6H_{12}N_4$.
Hexammin-chromisalze, Verh. 1
876.

Hexazadien, N_6H_4 .

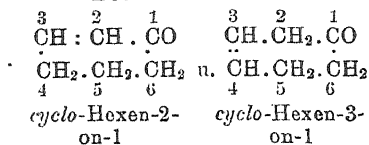
α, ε -Hexazadien, NH:N.NH.NH.
N:NH, B., E., A., Spalt. d. α, ζ -Bis-
[tetrazol-1.2.3.4-yl-5]-Deriv. **3** 2953.
cyclo-Hexen***, C_6H_{10} .

*** Beziffer.:



cyclo-Hexanon*, $C_6H_{10}O$.

* Beziffer. d. Isomeren:



Histidin, $C_6H_9O_2N_3$.

Holtzsches Legat 2 2274, 3 3404.

Holzgeist s. CH_4O , Methylalkohol.

Homoallyl, $C_4H_7(=CH_2:CH.CH_2.CH_2)$. — Definit. 3 3704.

Homo-apocampfersäure,
 $C_{10}H_{16}O_4$.

Homo-brenzcatechin, $C_7H_8O_2$.

Homochromoisomerie s. Farbe.

Homopiperonyl-Rest, $C_9H_9O_2$

(= *m,p*- $CH_2O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2$).

Homo-salicylaldehyd, $C_8H_8O_2$.

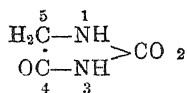
Homo-veratrumssäure, $C_{10}H_{12}O_4$.

Hopfenöl, Ident. d. aliphat. Ter-
pens aus — mit Myrcen 2 2009.

Hamulen, $C_{15}H_{24}$.

Hydantoin**, $C_3H_4O_2N_2$.

** Beziffer.:



Hydantoyl-Rest, $C_4H_3O_3N_2(=$
. $CO.C_3H_3O_2N_2)$.

Hydantyl-Rest, $C_3H_3O_2N_2$.

Hydracrylsäure, $C_3H_6O_3$.

Hydrastinin, $C_{11}H_{13}O_3N$.

Hydratropasäure, $C_9H_{10}O_2$.

Hydrazidine, Konstitut. d. isomer.

— von v. Pechmann; Prioritäts-
reklam. geg. Busch u. Ruppen-
thal 1 151.

Hydrazimethan, CH_4N_2 .

Hydrazin, Einw. von — u. Aryl-
hydrazinen auf Arylazo-4-ox-5-
oxazole 1 468; Einw. von Schwefel
u. S-halt. Verbb. (SO_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 ,
 SO_3); kolloid. Lsgg. von S, P u. As
in — 1 386; B., E., A. d. —Salz.
vom Sulfohydrazid; Pb-Verb.,
Benzoylier. 1 401; Acetaldehyd—

1 1134; Verb. mit Alloxan 2 2158;
Einw. auf carbonylhalt. Verbb. u.
Ketazine; Konstitut. d. Hydrazone
2 2197, 2522, 3 3336; Melamazin
aus — u. Dicyandiamid; Darst. von
Amino-guanidin aus — u. Kalk-
stickstoff 2 2713; Einw. auf α -Aryl-
azo- β -oxo-propan- α, γ -dicarbonsäu-
reester 3 2836; Kuppel. mit Diazo-
5-tetrazol u. Abspalt. aus Tetra-
zenen 3 2953; Rk. mit Chlor-
ameisensäure-methylester 3 3019;
Verh. d. hydrazino-ameisensäur. —
beim Erhitz. u. geg. NH_3 3 3484;
Abspalt. aus Buchners »Pyrazo-
lin-tricarbonsäureestern-3.4.5« 3
3715.

Hydrazin-*N, N'*-disulfinsäure,
B., E., A. von Salzen 1 386.

Hydrazine, Darst. von Derivv. d.
Oxy-hydrazins 1 898; stellungsisom.
Kondensat.-Prodd. d. Arylazo-ace-
ton-dicarbonsäureester mit — 3
2835.

Hydraziniumhydrosulfid, B., E.,
Dissoziat., Mess. d. Tension 1 388,
392.

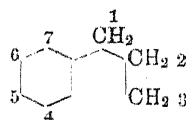
Hydrazin-[sulfonsäure-amid],
B., Verseif. 1 397.

Hydrazone, Konstitut., Oxydat. zu
Diazomethan-Derivv.; Verh. beim
Erhitz. u. geg. Hydrazin 2 2200, 2203;
Konstitut. u. Verh. 2 2522, 3 3336;
Pyrazolin-Umlager. ungesätt. —
2 2697.

Hydrindamin, $C_9H_{11}N$.

Hydrinden***, C_9H_{10} .

*** Beziffer.:



Hydrindenglykol, $C_9H_{10}O_2$.

Hydrindon, C_9H_8O .

Hydro-anisoin, $C_{16}H_{18}O_4$.

Hydro-berberin, $C_{20}H_{21}O_4N$.

Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.

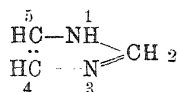
Hydrochinon-phthalein, $C_{20}H_{12}O_5$.
 Hydro-glaukoninsäure, $C_{34}H_{31}O_6N_3$.
 Hydro-hydrastinin, $C_{11}H_{13}O_2N$.
 Hydro-kotarnin, $C_{12}H_{15}O_3N$.
 Hydrolyse s. Verseifung.
 Hydro-naphthamid, $C_{33}H_{24}N_2$.
 Hydroperoxyd s. Wasserstoffhyperoxyd.
 Hydroschweflige Säure, Verwend. d. Na-Salz. als Reag. auf *prim.* aromat. Arsinsäuren u. Arsenoxyde **2** 1265.
 Hydroxamsäuren, Synth. u. Spalt. von Anhydro-[diaryl-glykolsäure-aryl-] **1** 367; photochem. B. in alkoh. Nitrat- u. Nitritlsgg. **1** 1010.
 Hydroxo-1-*i*-rhodanato-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze, B. aus Chloro-1-*i*-rhodanato-6-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen **1** 874.
 Hydroxylamin, Einw. auf Arylazo-acetessigester **1** 238; photochem. B. aus Nitraten u. Nitriten **1** 1012; spektrochem. Verh. d. — u. sein. Derivv. **3** 3203.
 Hydroxylamine, *N*-[Methyl-2-nitro-6-phenyl]-hydroxylamin **2** 2045; Beziehh. zwisch. Bis-nitrosoverbb. u. Aryl-[nitroso-] **3** 3066.
 Hydroxylamino-Gruppe, NH_2O (= .NH.OH).
 Hydroxyl-Gruppe, OH. — Verwend. von Carbalkyloxy-Derivv. zur quantitat. Bestimm. d. — **1** 701; Einfl. auf d. Substitat. d. Benzolkerns **2** 2516, **3** 3179, 3556; opt. Effekt von —, O.R- u. O.Ac-Gruppen **3** 3515.
 Hydro-zimtsäure, $C_9H_{10}O_2$.
 Hyperchlorsäure, Capillaranalyt. Bestimm. **1** 558; Perchlorate d. Cholin- u. Neurin-Gruppe; Nachweis von Cholin u. Neurin mit — **2** 1766.
 Hyperkohlenensäure (H_2CO_4) s. Kohlenmonopersäure.

Hypermanganssäure, B. von H_2O_2 aus $KMnO_4$ bei Ggw. von Nickelcyanwasserstoffsäure **2** 2569.
 Hyperoxyde, Verh. u. Konstitut. d. Nickelhyperoxyds **2** 2565.
 Hyperposition, Opt. —; neuer Typus anomal. Rotat.-Dispers. **2** 2023.
 Hyperschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) s. Disulfomonopersäure.
 Hypertitansäure, Salze mit organ. Basen **1** 224.
 Hypokaffein, $C_8H_{10}O_4N_4$.
 Hypoxanthin, $C_5H_4ON_4$.

I.

Idit, $C_6H_{14}O_6$.
 Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
 Idose, $C_6H_{12}O_6$.
 Imidazol*, $C_3H_4N_2$.

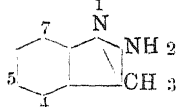
* Beziffer.:



Imidazolon, $C_3H_4ON_2$.
 Imidechloride, Verh. geg. Metalle, Wasser, Alkohole, Amine **2** 1643.
 Imido-pyrophosphorsäure, Synth. von —-estern **2** 2077.
 Imine s. Amine.
 Iminoäther, B. von — bzw. Säureamiden aus Methylalkohol, HCl u. negativ substituierten Nitrilen **3** 2898; vgl. **3** 2895.
 Imino-disulfinsäure, Geschichtl.; B., E., A. von Salzen **1** 381.
 Imino-Gruppe, $>NH$.
 Iminosäuren, Umsetz. von —-Derivv. mit α -Oxy-nitrilen **1** 38; Imino-dicarbonensäuren **1** 41; B. aus NH_3 u. ungesätt. Säuren **1** 45.
 Indan, C_9H_{10} .
 Indandion, $C_9H_6O_2$.
 Indanon, C_9H_8O .
 Indanthren (A), $C_{28}H_{14}O_4N_2$.
 Indanthren-Goldorange s. $C_{30}H_{14}O_2$, Pyranthron.

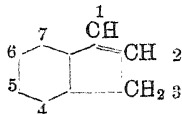
Indazol*, $C_7H_5N_2$.

* Beziffer.:



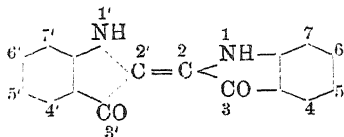
Inden**, C_9H_8 .

** Beziffer.:



Indigo***, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

*** Beziffer.:



Indigo-Carmin, $C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$.

Indigo-Rot, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

Indigosäure, $C_{16}H_{12}O_5N_2$.

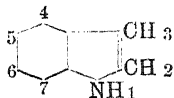
Indigo-Weiß, $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

Indirubin, $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

Indochinolin, $C_{16}H_{11}N$.

Indol****, C_8H_7N .

**** Beziffer.:



Indolenin, C_8H_7N .

[Indolo-2,9-anthron], $C_{18}H_9ON$.

Indol-thionaphthen-indigo,
 $C_{16}H_9O_2NS$.

Indoxanthinsäure, $C_9H_7O_4N$.

Indoxyl, C_8H_7ON .

Indoxylsäure, $C_9H_7O_3N$.

Inosin, $C_{10}H_{12}O_5N_4$.

Inosinsäure, $C_{10}H_{13}O_8N_4P$.

Internationale Assoziation der
chemischen Gesellschaften 1
262, 814, 2 4191, 1199, 1404, 1981,
3 2973, 3402, 3573.

Internationaler Kongreß für an-
gewandte Chemie, VIII. — zu

Washington u. New York 2 2279,
3 2815.

Ionium, — Gehalt einig. Uranerze;
Bestimm. 1 774.

Iridium-Chlorid, Verhalt. geg.
Äther 2 1316.

Isatin, $C_8H_5O_2N$.

Isatinchlorid, C_8H_4ONCl .

Isatinsäure, $C_8H_7O_3N$.

Isatosäure, $C_8H_7O_4N$.

Isatyd, $C_{16}H_{12}O_4N_2$.

Isomerie, Intramol. Umlager. von
Thiobiazolon-anilen in Endoxy-di-
hydrotriazol-thiole 1 560; vgl. 2
1573; — u. Polymorphie; I. De-
finit. von »spontan.« u. »reziprok.«
—; Auffass. d. »Homochromoisom-
er« als Polymorphie 1 827; vgl.
dazu 2 1482 Anm.; II. Erwider. an
Hautsch bzgl. Homochromoisom-
er; Zimtsäure-Frage 3 3152, 3156;
— u. Polymerie (Bemerkk. geg.
Bilimann); Definit. von »lösungs-
ident. Isomeren« 2 2001, 2009; —
u. Desmotropie beim Diphenyl-2,6-
oxo-4-[benzol-tetrahydrid-1,2,3,4]-
carbonsäureester-1 (u. Hagemann-
schem Ester) 1 975; Gleichgew.
zwischen *i*- u. *tert*. Butylbromid bei
höher. Temp. 1 1000; — u. Isomor-
phismus d. gelb. u. rot. Fluorenon
2 1481; — bei Monosubstitut.-Prodd.
d. Phenanthrens 2 1491; Chromo-
von Pyridin-, Chinolin- u. Acridin-
Salzen u. ihre Deut. als Valenz- — 2
1783; Definit. von — u. Polymorphie
2 2732; — od. Polymorphie bei d. *cis*-
Zimtsäure 2 2746 (vgl. dazu 2 2735);
— d. drei Allozimtsäuren 3 2966;
Umwandll. d. *cis*-Zimtsäuren; Be-
merkk. zu d. Abhandll. von Stobbe
u. J. Meyer; Beziehh. zwisch. —
u. Polymorphie 3 3108; isomere
Percarbonate 3 3595, 3601, 3604.

Isopren, C_5H_8 .

Isorrhopesis, Bemerkk. üb. d. Wert
d. Absorpt. im Ultraviolett für Kon-
stitut.-Aufklär. 3 3538.

J.

Jahresbericht d. International. Atomgew.-Kommiss. für 1911 1 1.

Jod, Verbb. mit mehrwertig. — aus *o*-u. *m*-Jod-kresolmethyläther 2 1708; spektrochem. Verh. in Wasser u. Alkohol 3 2820; B. von *N*-Chinhydrone aus *p*-Diaminen u. —; Einw. auf *o*-Diamine 3 3466; Nicht-Existenz der Jodoxyde J_6O_{13} u. $J_{10}O_{19}$ bzw. Identit. mit bas. Jodijodat $O:J:JO_3$; Bestimm. d. Oxydat.-Grad. von — verbb.; Einw. von HNO_3 3 3496. — Pentaoxyd, Einw. von SO_2 3 3498.

Jodihydroxyd, Identit. d. Verbb. $J_{10}O_{19}$ u. J_6O_{13} mit bas. Jodijodat, $O:J:JO_3$; B. aus Jod + HNO_3 E., A.; Sulfat $(O:J)_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$; B. von — aus d. Salzen, Zers. 3 3496.

Jodiniumverbindungen, Phenyl-[methyl-3-methoxy-6- u. -methyl-2-methoxy-5-phenyl]-jodiniumsalze 2 1709.

Jodo-Gruppe, JO_2 .

Jodoso-Gruppe, JO .

Jodosoverbindungen, Methyl-4-jodoso-3-anisol 2 1710.

Jodsäure, Ident. d. Jodoxyde J_6O_{13} u. $J_{10}O_{19}$ mit bas. Jodijodat; Einw. von H_2SO_4 u. SO_2 , B. aus Jodihydroxyd 3 3496.

Jodwasserstoff, Capillaranalyt. Bestimm. 1 558; Verwend. d. KJ zur Unterscheid. echt. Peroxysalze von Salzen mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd 3 3589, 3599, 3603; Redukt. von Diaryl- u. Triaryl-carbinolen, ihr. Äthern u. Halohydrinen mit — in Eisessig 1 441, 443, 450, 1105.

K (s. a. C).

Kaffolid, $C_8H_3O_5N_3$.

Kaffolin, $C_7H_{12}O_3N_4$.

Kaffursäure, $C_8H_9O_4N_3$.

Kairolin, $C_{10}H_{13}N$.

Kakothelin, $C_{21}H_{21}O_7N_3$.

Kalium, Verbb. mit Bi; Überf. von K_3Bi in BiH_3 3 3269. — Chlorid, Trenn. von $NaCl$ dch. Zentrifugier. 1 905. — Tetraoxyd, B., Auffass. als $K_2O_2 \cdot O_2$, Zers. dch. H_2O 3 3602.

Katalyse, — d. H_2O_2 dch. Chromsäure; Erwid. an Spitalsky 1 147; Beschleunig. d. Sandmeyer-schen Reakt. dch. salpetrige Säure 1 251; Sabatiersche Redukt. u. ihre Umkehr.; Redukt. von Phenolen u. cycl. Ketonen zu Kohlenwasserstoff. u. Reoxydat. d. letzter. 1 668; katalyt. Redukt. u. Oxydat. (Vortrag) 2 1984, 3 3180; gleichzeit. Redukt. u. Oxydat. — dch. $Pd + H_2$; B. u. Rolle d. OH_4 2 2305; vgl. dazu 2 2782; Dehydrogenisat. dch. —; Verh. von cycl. Kohlenwasserstoffen bei Ggw. von Pd , Pt od. Cu 3 3121; Verwend. von platinisiert. Asbest als Katalysator für d. Isomerisat. von *i*- u. *tert*. Butylbromid 1 1005; Einfl. fremd. Stoffe auf d. Wirksamk. d. Katalysatoren; Verh. palladinisiert. Metalle 1 1013; katalyt. Wirk. d. Piperidins bei d. Kondensat. von Benzaldehyd mit [Nitro-4-phenyl]-essigsäure 1 1108; katalyt. Redukt.: d. Morphins 2 1829; zweifach ungesätt. Ketone 2 2594; im Vakuum 2 2779; katalyt. Umwandl. d. Methyl-3-cyclopentanons-1 in Methyl-cyclopentan-2 2781; katalyt. Isomerisat. d. α -Pinens 2 2783; Redukt. —; V. Alkaloid-Hydrierungg. 3 2862; katalyt. Redukt. d. Piperins 3 2943; Polymerisat. von Äthylen-Kohlenwasserstoff bei Ggw. von Tonerde 3 2983; katalyt. Rkk. bei hoh. Temp. u. Drucken; XXII. Zers. d. Hexans u. Hexamethylens; Isomerisat. d. Hexamethylens 3 2987; XXIII. Hydrogenisat. von Aceton bei Ggw. von

- CuO u. Zinkstaub **3** 3459; XXIV. Hydrogenisat. von Terpenverb. **3** 3461; Konstitut.-Ermittel. ungesätt. Verb. dch. katalyt. Redukt. bei Ggw. von Pt-Metallen; Geschichtl. u. Anwend. **3** 3426; katalyt. Wirk. d. Cu u. Ni bei Redukt. d. HNO_3 zu NH_3 **3** 3452, 3457.
- Kautschuk, Guayule—, Vork., E., A., in Aceton lösl. Bestandteile u. äther. Öl **2** 2320.
- Ketazine, B. aus Carbonylverb. u. Hydrazin bzw. aus Diazomethan-Derivv. u. Hydrazonen; Einw. von Hydrazin **2** 2201; B., Verh., Konstitut. **2** 2522, **3** 3336.
- Keten, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$.
- Ketene, XV. Einw. von Diphenylketen auf Nitroverb. **1** 365; XVI. B. u. Spalt. von Vierringen **1** 521; XVII. Phenyl- u. Methylketen **1** 533; XVIII. Zers. d. Benzylsäure **1** 543; XIX. B. u. Darst. d. Diphenylketens **2** 1619; XX. Verss. zur Darst. von Chino— **2** 1623; XXI. Verss. zur Darst. von Allen— **2** 1633; XXII. Verss. zur Darst. von Phenyl-methoxy-keten **2** 1638; XXIII. Reakt.-Fähigk. d. Halogenatome geg. Metalle **2** 1640; pyrochem. Darst. von Dimethylketen aus Tetramethyl-1.1.3.3-dioxo-2.4-cyclobutan **2** 2215.
- Keto-Enol-Desmotropie s. Tautomerie.
- Keto-Gruppe, CO.
- Ketone, Darst. u. Verh. d. α -Amino— $\text{R}'\text{CO}\cdot\text{CR}_2\cdot\text{NH}_2$ **1** 57; vgl. **3** 3091; Synth. von α -Amino— mittels Hexamethylentetramin **2** 1542; Darst. von α -Diketonen mittels Oxalylchlorid **1** 203, 852, **2** 1453; Diacetyl u. synthet. Verwendbark. sein. Arylhydrazone zur Darst.: von Indolderivv. **1** 263; von Ketonalkoholen **1** 403; elektrolyt. Redukt. an Pb-Kathoden **1** 323, 337; B. aus β -Lactamen u. Anhydro-[diaryl]glykolsäure-arylhydroxamsäuren **1** 366; B. bei d. Redukt. von Phenolen nach Sabatier: katalyt. Umwandl. in Phenole u. Kohlenwasserstoffe **1** 668; Chlorderivv. von hydroaromat. — u. Semibenzolen **1** 788; Lichtreaktt. d. Cinnamyliden-acetophenons **1** 869; Lichtabsorpt. entspr. — d. Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Reihe **2** 1291; B. von 1.5-Diketonen aus β -Keton-carbonsäureestern u. Benzal—; Isomerisat. zu cyclo-Hexanolonen **1** 965; Synth. ungesätt. α -Diketone; Darst. d. Benzal-diacetyls **1** 883; Rk. mit KCN u. Äthylendiamin **1** 1135; Metallverb. d. Diaryl— **1** 1182; Verh. u. Konstitut. d. Fluorenon- u. Benzophenon-Modifikatt. **2** 1481; Verlauf d. Bromier. von Acetophenon u. ähnl. —; Isolier. ein. Enol-dibromids **2** 1552; photochem. Verh. d. Acetons u. Benzophenons geg. aliph. Alkohole **2** 1280; photochem. Einw.: d. Diäthyläthers auf — **2** 1554; d. Benzophenons auf Benzaldehyd u. [Dihydro-kollidin]-dicarbonsäureester; Kondensat. von Chinaldin mit Aceton **2** 1560; Einw. von CS_2 + KOH auf Methyl-*p*-tolyl- u. - α -thienyl-keton **2** 1693; komplexe Co-Derivv. von β -Diketonen **2** 1870; katalyt. Redukt. zu u. Rückbild. aus Alkoholen; Redukt. ungesätt. — **2** 1991; ω -Cyan-pinakolin u. Derivv. **2** 2065; Verh. u. Konstitut. der Hydrazin-Derivv.; Überf. in Kohlenwasserstoffe **2** 2197, 2206; vgl. **2** 2522, **3** 3336; B. von α -Diketonen aus aromat. Kohlenwasserstoffen u. Dicyan **2** 2157; zweifach ungesätt. —; Darst. d. δ -Phenyl-valeryl— **2** 2594; katalyt. Redukt.: ungesätt. — im Vakuum **2** 2779; d. Methyl-3-cyclopentanons-**1** **2** 2781; katalyt. Partial-Redukt. ungesätt. — **3** 2863; Hydrogenisat. d. Acetons bei Ggw. von CuO u. Zinkstaub **3** 3459; katalyt.

Redukt. von Terpen- — 3 3461;
 Farblacke von Oxy- — 2 2653;
 Auffass. d. Pseudobasen von Cyclaminen als Carbonylverb. 2 2671;
 Bromide d. Anisal-einnamal-ketons 2 2691; Pyrazolin-Umlager. d. Hydrazone ungesätt. — 2 2697; Synth. von Alkyl-pyrrolen aus *i*-Nitroso- + β -Ketonsäureestern; Darst. von Methyl- β -pyrryl- — aus *i*-Nitroso- u. β -Di- —, Redukt. d. Hydrazone zu Trialkyl-pyrrolen 2 2759; Enolformen d. Acetyl-acetons 2 2771; Überf. von Nitronsäuren in — 3 3491; B. von Methyl-*n*-propyl-keton aus Diäthyl-essigsäure im tier. Organismus 3 3576; Oxy-2- u. Oxy-2-chlor-5-acetophenon, sowie einig. Chlor-chalkone u. -flavone 3 3654; vgl. a. Ketonsäuren.

Ketonsäuren, Synth. von Pyrrol- u. Furan-Derivv. aus α,β -Dichloräther, Acetessigester u. NH_3 1 493; Kuppel. von β - — estern mit diazotiert. [*p*-Amino-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure 1 605, 610; vgl. auch 3 3756; Kondensat. von β - — estern mit Benzal-ketonen 1 965; Kondensat. von Phthalonsäure u. Benzoyl-ameisensäure mit Dinitro-2,4-toluol u. Methyl-4-nitro-3-benzonitril 1 1114; Desmotropie beim Acetessigester 1 1138; Keto-Enol-Gleichgew. d. Acetessigesters 2 1771; Tautomerie d. Acetessigesters 2 2718; FeCl_3 -Rk. d. Enol-Acetessigesters 2 2725; Desmotropie d. [Benzoyl-essigsäure]-methylesters 2 2729; spektrochem. Verb. u. Konstitut. d. Acetessigesters 3 3525; verbessert. Darst. monosubstituiert. Acetessigester 2 1507; Oxal-bernsteinsäureester 2 1564; *tert.* Valeryl-essigester u. Pentamethyl-acetessigester 2 2071; α,β -Dimethyl-lävalinsäure 2 2191; Verh. u. Konstitut. d. Hydrazin-Derivv. 2 2197, 2522, 3 3336; [Nitro-2-benzoyl]-ameisen-

säure 2 2418; Einw. d. Chloride zweibas. Fettsäuren auf Na-Acetessigester 2 2422; Vergär. d. Brenztraubensäure u. Oxalessigsäure 2 2477; Kondensat. von Acetessigester mit Methyl- $[\alpha$ -*i*-nitroso-alkyl]-ketonen u. von *i*-Nitroso-acetessigester mit β -Diketonen 2 2762; Enolformen d. [Benzoyl-essigsäure]-methylesters 2 2767; Einw. von NH_3 , Methylamin u. Anilin auf Dehydro-[benzoyl-essigsäure] 3 2826, 3648; Arylazo-aceton-dicarbonssäureester u. der. Stellungsisom. Kondensat.-Prodd. mit Hydrazinen 3 2835; B. u. Spalt. von β - — im tier. Organismus 3 3577.

Ketopinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Kieselsäure, Bestimm. neb. ZrO_2 2 1754; Darst. kolloidal. — aus SiCl_4 2 1915; Verwend. zur Adsorpt. radioakt. Stoffe 2 2333; Titrat. d. FeO in Silicaten nach Pebal-Dölter 1 990.

Knallgas, Elektr. Bild. von H_2O_2 u. H_2O aus —; Druckgrenze d. Explosibilität, Verhinder. d. Explosion dch. fremde Gase 3 2957.

Kobalt, Trenn. von Cu mittels Acetylen 1 219; Konfigurat.-Änderung. bei Umsetztz. stereoisomer. Kobaltiake 1 873; katalyt. Wirk. von palladiniert. — 1 1016; katalyt. Oxydatt. u. Redukt. in Ggw. von — 2 1984, 3 3180; *asym.* — Atom; I. *opt.-akt.* Chloro-1- u. Bromo-1-ammin-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 2 1887; II. Darst. u. Spalt. d. Dinitro-1,2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 2 2445; III. *racem.* u. *opt.-akt.* Chloro-1-nitro-2-, Dinitro-1,2- und Nitro-1-*i*-rhodanato-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3272; IV. *racem.* u. *opt.-akt.* Dichloro-1,2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3279. — Hydroxyd, Löslichk. in Alkylendiamin-Lsgg. 3 3322. — Nitrite, Salze u. Guanidin-Derivv. d.

- Kobalti-trihydroxo-trinitrits u. -dihydroxo-tetranitrits; Kobalt-bis-acylacetonato-dinitrite **2** 1865.
- Kodein, $C_{18}H_{21}O_3N$.
- Kohlehydrate, Saccharinsäuren **1** 109; neue Synth. von Basen d. Zuckergruppe: Amino-methylglykosid **1** 132; Nomenklatur d. —; Definit. von Epimerie u. Epimeren **1** 360; Epirhodoose **1** 362; Konstitut. d. Inosinsäure **1** 746; *i*-Rhodoose **1** 819; quantitat. Trenn. von Salzen, — u. Eiweißkörpern dch. Zentrifugier. **1** 904; photochem. Redukt. von Nitraten u. Nitriten dch. — **1** 1012; Aceto-halogen-glykosen, *p*-Bromphenyl-osazone von Maltose u. Melibiose **2** 1898; Abbau d. *i*-Rhodoose **3** 3287; Synth. α, α -diaryliert. Arabite **3** 3543; Vork. von Chitin im Ablauf-Sirup ein. Zuckerfabrik **3** 3716; Umwandl. in Fumarsäure dch. Schimmelpilze **3** 3738; vgl. a. Stereochemie.
- Kohlendioxyd s. Kohlensäure.
- Kohlendipersäure (H_2CO_5), Erkenn. d. Salz. $Na_2CO_5 \cdot H_2O$ von Wolfenstein als $Na_2CO_4 \cdot H_2O_2$ **3** 3595.
- Kohlenmonopersäure (Hyperkohlensäure) (H_2CO_4), Unterscheid. echt. Percarbonate von Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd dch. KJ; Erkenn. d. Salzes $Rb_2CO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$ von Peltner als $Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$; Umwandl.-Geschwindigk. von elektrolyt. dargestellt. K-Percarbonat; Abspalt. von H_2O_2 aus Percarbonaten u. Umwandl. in Carbonate mit Krystall- H_2O_2 ; chem. Natur d. Salz. $Na_2CO_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ von Tanatar **3** 3589; B. von Salzen d. — aus Na_2O_2 u. CO_2 ; Erkenn. d. Salz. $NaHCO_4$ von Wolfenstein als $Na_2C_2O_6 \cdot H_2O_2$ **3** 3596.
- Kohlenoxyd, CO.
- Kohlensäure (Kohlendioxyd), Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf — + H_2 **1** 315; Einw. auf VCl_3 u. VCl_2 **1** 518; Modifikat. d. Darst. von Säuren aus R.MgHlg u. — **1** 1046; pyrogene Umsetztz. mit CS_2 u. H_2S **2** 1931; katalyt. Redukt. **2** 1989; elektr. Verh. von Gemischen aus — u. Knallgas **3** 2965; B. bei d. Autoxydat. aliphat. Amino- u. Hydroxylverbb. in Ggw. von $Cu(OH)_2$ **3** 3142; B. von Harnstoff aus NH_4 -Carbonat u. -Dicarbonat **3** 3479; elektrolyt. Oxydat. u. Einw. von H_2O_2 auf Carbonate; Unterscheid. echt. Percarbonate von Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd dch. KJ; Erkenn. d. Salz. $Rb_2CO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$ von Peltner als $Rb_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$; B. von H_2O_2 -halt. Carbonaten aus Percarbonaten **3** 3589; Konstitut. d. Einw.-Prodd. auf Na_2O_2 u. $NaHO_2$ **3** 3596; Zahl d. Krystallgrupp. u. instabil. Formen, mol. Oberflächen-Energie **3** 3624. — Dy-Salze, B., E., A. d. Salze $Dy_2(CO_3)_3 + 4H_2O$ u. $Dy(NH_4)_2(CO_3)_2 + H_2O$ **2** 1277.
- Kohlensäure-Ester s. Formelregister.
- Kohlenstoff, Annahme von 3-wertig. — in d. Metallverbb. d. Diarylketone **1** 1183; elektrochem. Synth. d. Blausäure aus —, H u. N **2** 2475.
- Kohlenstoff-Antimon-Verbindungen, Diphenyl-stibinverbb. **2** 2316.
- Kohlenstoff-Arsen-Verbindungen, Derivv. d. [Amino-4-phenyl]-arsenoxys **1** 1070; Redukt.-Prodd. d. Arsanilsäure u. ihr. Derivv.; II. Diamino-4,4'-arsenobenzol **2** 1260; Nitro- u. Amino-arsanilsäure **3** 3092; *p*-Nitranilin-arsinsäure **3** 3293; Erkenn. d. »isomer. [Amino-phenyl]-arsinsäure« u. d. Michaelisschen [Nitrophenyl]-arsinsäure als *m*-Verbb. **3** 3297; *p*-Phenylendiamin-

arsinsäure 3 3300; *o*-Arsanilsäure 3 3304; [Nitro-oxy-aryl]-arsinsäuren 3 3445; [Nitro-3-oxy-4-phenyl]-arsinsäure 3 3449; [Amino-4-oxy-3-phenyl]-arsinsäure u. der. Redukt.-Prodd. 3 3578; Chemismus d. Atoxyl-Wirk. 3 3563.

Kohlenstoff-Blei-Verbindungen, Ungesätt. Bleialkyle 1 323, 337.

Kohlenstoff-Quecksilber-Verbindungen, Komplexe Hg-Verbb. d. Zimtsäure u. ihr. Ester 1 1048, 2 1432; Synth. von mercuriert. α -Anilino-fettsäuren 2 1300.

Kohlenstoff-Silicium-Verbindungen, Hexaphenyl-silicoäthan 1 1178; Tetraalkyl-silicane 2 2640.

Kohlenstoff-Tellur-Verbindungen, Triaryl-telluroniumsälze 2 2287.

Kohlenstoff-Zinn-Verbindungen, Alkylverbb. d. Stanno-Reihe 2 1269; Jodzinn-essigsäure- u. -benzoesäure-ester 2 2328.

Kohlenwasserstoffe, Carboxylier. mehrkern. aromat. — u. B. von *o*-Chinonen 1 202, 852, 2 1453; Konstitut. d. Cu-Acetyls (II.) 1 210; Phenanthren-Reihe. XXIX. Phenanthriazine 1 276; XXX. Gewinn. von Oxy-4- aus Nitro-4-phenanthrenchinon 1 740; XXXI. Nitro- u. Amino-phenanthrene 2 1488; XXXII. Übergänge von d. Phenanthrenchinon-zur Phenanthren-Reihe 3 3241; Redukt. von Diphenyl- u. Triphenylcarbinolen zu — 1 441; Dinaphthyl-methane u. Derivv. 1 443; Halogenderivv. d. Triphenyl-methans 1 450; Tri-[naphthyl-1]-methan 1 1105; B. bei d. Redukt. von Phenolen u. Ketonen nach Sabatier; Synth. von Naphthenen; katalyt. Reoxydat.; B. dch. Redukt. von Keton- u. Alkohol-Chloriden 1 668; Einführ. mehrer. Phihalsäure-Reste in aromat. — I. Diphenyl 1 1075; II. Diphenyl-Derivv. 1 1091; Triarylmethyle. VIII. Triphenyl-methyl u. -carbinol 1

1169; IX. Hexaphenyl-silicoäthan; Diphenyl-Derivv. d. Äthans u. Äthylens 1 1178; Kondensat. von aromat. — mit α -Brom fettsäureestern dch. AlBr₃ 2 1222; Lichtabsorpt. entsprech. — d. Äthan-, Äthyl- u. Acetylen-Reihe 2 1289; Fluorescenz u. Radioluminescenz von — mit Äthan-, Äthyl- u. Acetylen-Resten 2 1294; Inden-Reihe 2 1436, 2216; Triphenylmethan-Reihe; Synth. aus Trimethoxy-1.2.4-benzol u. aromat. Aldehyden 2 1476; — C₉H₁₂ d. Semibenzol-Reihe 2 1595; Benzanthren-1.9 u. Derivv. 2 1661; Ident. von Graebes β -Chrysofluoren mit [Benzanthren-1.9-dihydrid] 2 1671; α , κ -Undekadien u. α , o -Hexadekadien 2 1885; katalyt. Redukt. ungesätt. — u. Darst. aus Alkoholen 2 1985, 2000; Verss. zur Synth.: von Propenyl-1.8-naphthalin 2 2091, 2785; vgl. auch 3 2971; von Derivv. d. Methylens 2 2194; B. aus Carbonylverbb., Hydrazonen u. Ketazinen 2 2203; Darst. von Isopren aus Terpen- — 2 2212; Diphenyl-Derivv., Verss. zur Synth. d. Pyrens 2 2298; 1^{1,3}-Benzol-dihydrid 2 2312; α -Phenyl- α -butylen (u. Isomere) 2 2391; Einw. von Dieyan u. Acetylaniden auf aromat. —: Vergl. zwisch. Benzol, Toluol u. Äthylbenzol 2 2455, 2461; Isolier. von Fluoren-hydriden aus Steinkohle 2 2488; Derivv. d. Dimethyl-1.2-benzols (II) 2 2498; Sulfonier. d. Toluols; Regelmäßigkk. bei Substitut. d. Benzolkeros 2 2504, 3 3179, 3556; Vergl. d. Alkyl-silicane mit d. entsprech. Alkyl-methanen 2 2651; Konstitut. d. Methyl-menthatriens u. Trimethyl-*cyclo*-heptatriens aus Carvon bzw. Eucarvon + CH₃.MgJ 2 2702; katalyt. Redukt. d. Methyl-3-*cyclo*-pantecons-1 zu Methyl-*cyclo*-pentan u. d. α -*p*-Tolyl- β -propylalkohols zu Menthan 2 2781; katalyt.

- Isomerisat. d. α -Pinens 2 2782; Acenaphthen (II.) 3 2852; Polymerisat. d. Äthylen — bei hoh. Temp. u. Drucken 3 2978; katalyt. Zers. d. Hexans u. Hexamethylens, Isomerisat. d. Hexamethylens 3 2987; Darst. ω, ω' -diaryliert. Fett — 3 3185; Propenyl-benzol aus Trialkyl-cinnamyl-ammoniumsalzen 3 3224; — d. *cyclo*-Butan-Reihe 3 3285; *cyclo*-Octatrien u. -Octatetraen; Konstitut.-Ermittel. ungesätt. — dch. katalyt. Redukt. 3 3423.
- Kollidin, $C_8H_{11}N$.
- Kolloide, Erkenn. d. »Sulfohydrazinium« als kolloid. Lsg. von Schwefel in Hydrazin; kolloid. Hydrazin-Lsgg. d. Phosphors u. Arsens 1 388; Einfl. d. — u. Blutgüte auf d. Oberflächenspann. (Tropfengröße) kolloid. Lsgg.; analyt. Verwert. 1 557; Verh. d. — Lsgg. beim Zentrifugier. 1 906; kolloidchem. Beobacht. an d. Pyranthron-Küpe 2 1448; Darst. kolloidal. Kieselsäure aus $SiCl_4$ 2 1915; Verwend. zur Anreich. u. Isolier. radioakt. Stoffe dch. »frakt. Adsorpt.« 2 2333; Gummi arabicum als Schutz — für Pd-Hydrosol bei katalyt. Redukt. 3 2863.
- Komplexe, B. u. Zerfall d. Cu — salze bei d. Sandmeyerschen Reakt. 1 250; Konfigur.-Änderungg. bei Umsetztz. stereoisomer. komplex. Co u. Cr-Salze 1 873; vgl. 1 1160; Vork. »kondensiert. —« bei Metallnitrosolverbb. 2 1427; B. von »Kolloid. —« in d. Pyranthron-Küpe 2 1450; — Kobaltnitrite 2 1865; *asymm.* Kobaltatom. I. *opt.-akt.* Chloro-1-u. Bromo-1-ammin-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze 2 1887; II. Darst. u. Spalt. d. Dinitro-1.2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze 2 2445; III. *racem.* u. *opt.-akt.* Chloro-1-nitro-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3272; IV. *racem.* u. *opt.-akt.* Dichloro-1.2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3279; *racem.* u. *opt.-akt.* Dichloro-bis-äthylendiamin-chromisalze 3 3132; Dichloro-disulfamino-platosalze 3 3115; B. von — bei d. Autoxydat. aliph. Amino- u. Hydroxylverbb. in Ggw. von $Cu(OH)_2$ 3 3141; B. von — aus Alkylendiaminen u. Schwermetallhydroxyden 3 3320.
- Kontakt-Reaktionen s. Katalyse.
- Korksäure, $C_8H_{14}O_4$.
- Kotarnin, $C_{12}H_{15}O_4N$.
- Kresol, C_7H_8O .
- Kresotinsäure, $C_8H_8O_3$.
- Krypton, Atomgew. (Watson), 1,5.
- Kryptovalenzen d. Stickstoffs, Definit. 1 601.
- Krystallographie, Molgew.-Bestimm. kristallisiert. Stoffe; Definit. d. »Kristallgruppe« 3 3618, 3623.
- Kühlfaden für Capillaren 1 9.
- Küpen-Farbstoffe s. Farbstoffe.
- Kupfer, Mikrochem. Bestimm. 1 14; Konstitut. d. Cu-Acetylürs u. Dicroproacetaldehyds; Trenn. von ander. Elementen mittels Acetylen; Empfindlichk. d. Reakt. zwisch. Acetylen u. ammoniakal. Cuprolsgg. 1 210, 223; antikatalyt. Wirk. von palladiniert. — 1 1016; Reinig. d. »—Bronze« (Naturkupfer C) 1 1172 Anm.; Einw. von NO auf —Salze; Lichtabsorpt., elektr. Verh. 2 1423, 1428; katalyt. Redukt. u. Oxydat. in Ggw. von — 2 1984, 3 3180; Verh. *cycl.* Kohlenwasserstoffe geg. — + H_2 3 3124; B. aus $CuSO_4 + H_2$ 2 1756; B. aus $Cu(NO_3)_2$ bzw. $CuCl_2 + H_2$ 3 3453. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316. — Chlorür, B. aus $CuCl_2 + H_2$, E., A. 3 3455. — Hydroxyd, Verh. geg. NH_3 , Amine u. Alkylendiamine; B., E., A. d. Verb. mit Äthylendiamin u. Löslichk. von Cellulose in ders. 3 3319; Autoxydat. aliph. Amino- u. Hydroxylverbb. bei Ggw. von — 3 3141. — Nitrat, Einw. von H_2 bei hoh. Temp. u. Drucken; B. von

Cu, Cu₂O u. Cu(NO₃)₂, 3 Cu(OH)₂ 3 3452. — Oxyd, B. von kryst. — aus Cu(NO₃)₂ + H₂ bei hoh. Tempp. u. Drucken 3 3455; katalyt. Redukt. von Aceton bei Ggw. von — 3 3460. — Oxydul, B. aus CuSO₄ + H₂ 2 1756; B. aus Cu(NO₃)₂ + H₂ 3 3453. — Sulfat, Einw. von H₂ bei hoh. Tempp. u. Drucken; B. von Cu, Cu₂O u. CuSO₄, 2 Cu(OH)₂ 2 1755.

L.

Lactame, B. von β— aus Nitroso-verb. bzw. Schiffsehen Basen u. Ketenen 1 366; B. u. Zerfall von β— 1 525.

Lactone, B. u. Zerfall von β— 1 525; Einw. von PBr₃ u. POCl₃ auf aromat. γ— 2 1853; [*o*-Oxyaryl]-*p*-anisyl-essigsäure—; Konstitut. d. Hydrazin-Derivv. von — 2 2601, 2604.

Lävulinsäure, C₅H₈O₃.

Lävulose, C₆H₁₂O₆.

Laurinsäure, C₁₂H₂₄O₂.

Lecithin, Addit. von Alkoholen, NH₃ u. Aminen an Metaphosphorsäure-ester; Synth. von d. — verwandt. Körpern 2 2076.

Leder, Vorgäng. bei d. —-Bild. 1 839.

Legierungen s. Metalle.

Leitfähigkeit d. Nitroso-naphthole bzw. Naphthochinon-oxime 2 1328; — alkoh. Lsgg. *quart.* Ammoniumsalze 2 1408.

Lepidin, C₁₀H₉N.

Leucin, C₆H₁₃O₂N.

Leucinsäure, C₆H₁₂O₃.

Leuko-anilinschwarz } C₄₈H₄₂N₈.

Leuko-emeraldin }

Leuko-indigo, C₁₆H₁₂O₂N₂.

Leuko-methylenblau, C₁₆H₁₉N₃S.

Leuko-oxindirubin, C₁₆H₁₀O₄.

Lexikon der anorganischen Verbindungen 2 2273.

Lichtwirkungen s. Photochemie.

Limonen, C₁₀H₁₆.

Linalool, C₁₀H₁₈O.

Lithium, Atomgew. (Richards u. Willard) 1 2; Einw. auf NH₃; Darst., E., A. von —-amid u. -imid.; Bemerkk. zur Arbeit von Dufort u. Miklauz üb. neue Verb. aus Li, H u. N 1 502, 731; Entggn.: Existenzd. Verb. Li₃NH₄ u. Li₃NH₂; photochem. Zers. d. Li₂NH 1 809.

Lithium-amid, B., E., A., Zers. 1 504, 731.

Lithium-imid, B., E., A. 1 505, 731; photochem. Zers. 1 809.

Lithium-nitrid, Einw. von H 1 503, 731, 809.

Luteosäure, C₁₄H₈O₆.

Lysin, C₆H₁₄O₂N₂.

Lyxose, C₅H₁₀O₅.

M.

Magnesium, Verh. d. Säurechloride u. Imidchloride geg. — 2 1643; Darst. u. Verh. von palladiert. — 1 1015; Einw.: auf Dihalogenverb. (I.) 2 1918; auf Tribromide Br.[CH₂]_x.CHBr.CH₂Br 3 3700; Alkyl—-verb. s. unt. Alkylmagnesiumverb.

Magnetochemie, Magnetisierbark. von Eisenpulver u. Gemisch. mit Eisenoxyden; ballist. Bestimm. 2 1614; ferromagnet. Eig. d. Eisen- u. Manganarsenide 2 2379; magnetochem. Untersuch. IV. Weitere ferromagnet. Verb. d. Mn 2 2663; ferromagnet. Verb. d. Mn mit P, As, Sb u. Bi; Demonstrat. d. Abhängigk. d. ferromagnet. Eig. von d. Temp. 3 2831.

Maleid, C₄H₂O₂.

Maleinsäure, C₄H₄O₄.

Malonester s. C₃H₄O₄, Malonsäure, Diäthylester d. —.

Malonsäure, C₃H₄O₄.

Malonyl-Rest, C₃H₂O₂ (= .CO.CH₂.CO.).

Maltose, C₁₂H₂₂O₁₁.

Maltoson, C₁₂H₂₀O₁₁.

Mandelsäure, C₈H₈O₃.

- Mangan, Mikrochem. Bestimm. 1 15; Einw. von As 2 2378; ferromagnet. Verbb. d. —: MnBi, MnSe, MnFe, MnAs, MnAs₂, Mn₂Si u. MnS 2 2663; ferromagnet. Verbb. mit P, As, Sb u. Bi 3 2831. — Sulfür, Pyrochem. Darst. E., A. 2 2668.
- Mangan-antimonid, B., E. 3 2833.
- Mangan-arsenide, B., E., A. d. Verb. MnAs 2 2379, 2383; B., E., A. d. Verb. Mn₂As 2 2669, 3 2831.
- Mangan-carbid, Darst. u. magnetochem. Verh. d. Verb. Mn₃C 2 2670.
- Mangan-phosphid, Darst., E. 3 2833.
- Mangansäure, Therm. Bild. von Manganaten. IV. B., E., A. d. Verbb. Mn₅O₁₃, 5K₂O u. Mn₅O₁₃, 8K₂O, sowie d. Verbb. MnO₂, 2Na₂O u. Mn₂O₅, 4Na₂O 1 777.
- Mangan-selenid, B., E., A. 2 2667.
- Mangan-silicid, B., E., A. 2 2668.
- Mangan-tellurid, B., E., A. 2 2667.
- Mangan-wismutid, B., E., A. 2 2665, 3 2834.
- Mannose, C₆H₁₂O₆.
- Massenwirkungs-Gesetz, Auf d. — fußende (spektrochem.) Analysenmethode binär. Verbb. 1 263, 1189; vgl. dazu 1 548.
- Melamazin, C₆H₈N₁₂.
- Melamin, C₃H₆N₆.
- Melanurensäure, C₃H₄O₂N₄.
- Meldolablauf s. C₁₈H₁₆O₂N₂, [Dimethyl-amino]-3-naphthophenazoxoniumhydroxyd, Chlorid d. —
- Melibiose, C₁₂H₂₂O₁₁.
- Melibioson, C₁₂H₂₀O₁₁.
- Melilotsäure, C₉H₁₀O₃.
- Menaphthal-Rest, C₁₁H₈(=C₁₀H₇.CH:).
- Menaphthyl-Rest, C₁₁H₉(=C₁₀H₇.CH₂).
- Menthan, C₁₀H₂₀.
- Menthenon, C₁₀H₁₆O.
- Menthol, C₁₀H₂₀O.
- Menthon, C₁₀H₁₈O.
- Mercaptane, Verss. zur Darst. von Carbazol— 1 234; Amino-4-thiophenol. III. Oxydat. d. — u. sein. Methyläthers 1 614, 619; Einw. von Chlor auf —, der. Benzyläther u. auf Disulfid; Darst. von Verbb. Ar.S.Hlg 1 769; B. von Di—R. CO.CH:C(SH)₂ aus Methyl-*p*-tolyl- bzw. -*n*-thienyl-keton, CS₂ u. KOH 2 1693; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit C₂H₅.Mg.J 2 2052; Kondensat. von Aryl— mit Gallussäure 2 2146; Formylir.; Addit. an Thiol-ameisensäureester 3 3235; B. aus aliphat. Sulfoxyden 3 3584; B. bei d. elektrolyt. Redukt. von Rhodan-benzolen 3 3637.
- Mercapto-Gruppe, SH.
- Mercerisation der Baumwolle, Bemerk. geg. O. Miller 1 151, 153; Entgegn. 1 728.
- Mercuri- } Verbindungen s. unt.
Mercuro- } Quecksilber.
- Mesaconsäure, C₅H₆O₄.
- Mesitylen, C₉H₁₂.
- Mesityloxyd, C₆H₁₀O.
- Mesityloxyd-oxalsäure, C₈H₁₀O₄.
- Mesoweinsäure, C₄H₆O₆.
- Mesoxalsäure, C₃H₂O₅.
- Metalle, Mikrochem. Anal. von Legierungg.: forensisch. Metallographie 1 12; —-Verbb. d. Diarylketone 1 1182; Anwend. von Äther in d. —-Anal.; Einfl. von H₂O u. HCl auf die Löslichk. von —-chloriden in Äther 2 1315; —-[Cu u. Fe] Nitrosoverbb. 2 1423; Anal. von Legierungg. dch. fraktion. Destillat. im Vakuum 2 1712, 1717; Verdräng. aus d. Salzen dch. Wasserstoff. II. Verh. d. CuSO₄ 2 1755; III. Verh. d. Cu(NO₃)₂, CuCl₂ u. einig. Ni-Salze 3 3453; — als Zentralatome *asymm.* Moleküle 2 1890; katalyt. Wirk. von — bei Anlager. u. Abspalt. von Wasserstoff; Addit. von NO₂ 2 1984; Bismutide u. intermetall. Verbb. (Na₃Bi, K₃Bi, Na₂Pb, Na₂Sn) 3

- 3266; Verh. von — u. —-hydroxyden geg. Alkylendiamin-Lsgg. **3** 3319, 3323.
- Metaphosphorsäure, Addit. von Alkoholen, NH_3 , Aminen u. Aminosäuren an Ester d. —; Darst.; Alkylier. d. Ag-Salz.: B. aus u. Überf. in Orthophosphorsäureester **2** 2076.
- Metasaccharin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.
- Metasaccharinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
- Methan, CH_4 .
- Methenyl-(Methin-)Radikal, $\text{CH}:$.
- Methoxy-Gruppe, CH_3O . — Verh. geg. HNO_3 : Nicht-Abspaltbark. aus Trimethoxy-3.4.5-benzoesäure **2** 2115; Abspaltbark.: aus *n*-Propyl-4-anisol **2** 2125; aus Phenoläthern dch. nascier. Wasserstoff **2** 2134; Verh. d. — in Phenoläthern geg. salpetrige Säure **2** 2293; Einfl. auf d. Färb. isomer. Azoverbb. **2** 2386.
- Methylal, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$.
- Methylenblau s. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_3\text{S}$, Dimethylamino-7-phenthiazinon-2-[dimethyl-imoniumhydroxyd-2], Chlorid d. —.
- Methylengrün s. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$, Dimethylamino-7-nitro-?-phenthiazinon-2-[dimethyl-imoniumhydroxyd-2], Chlorid d. —.
- Methylen-Gruppe, $>\text{CH}_2$.
- Methyl-Gruppe, CH_3 . — Einfl.: auf d. Umlager.-Fähigk. ungesätt. Säuren dch. ultraviolett. Licht **1** 642; auf d. Substitut. d. Benzolkerns **2** 2516, **3** 3179, 3556.
- Methylketol, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$.
- Methylnitronsäure, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$.
- Methylol-Rest, $\text{CH}_3\text{O}(=\text{CH}_2.\text{OH})$.
- Michlersches Keton s. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, Bis-[dimethylamino-4-phenyl]-keton.
- Mikrochemie, As-Nachweis mittels d. Marshschen Probe; — Anal. von Metallegierung.; Nachweis von Alkaloiden **1** 11.
- Mikropolarisation, Apparate für d. — **1** 129.
- Milch, Capillaranalyt. Untersuch. **1** 558; Verwend. von Zentrifugen in d. —-Anal. **1** 906.
- Mineralogie, Ra- (u. Ionium-)Gehalt einig. Uranerze **1** 771; Titrat. d. FeO in Silicaten **1** 990.
- Molekül-asymmetrie, Definit. u. Vork. d. — **1** 2 2446.
- Molekulargewicht, — d. Nitrosophthole bzw. Naphthochinonoxime; App. zur ebullioskop. — Bestimm. (mit Ablesungg. bei verschied. Verdünnungg.) **2** 1331; Molekularzustand organ. Ammoniumhaloide in nicht dissoziierend. Medien **2** 1776; vgl. auch **2** 1783; kryoskop. Verh. *quart.* aromat. Ammoniumsalze in Bromoform **3** 3072; — Bestimm. krystallisiert. Stoffe; Besprech. d. Methode von Eötvös; Beziehh. zwisch. Anzahl d. »Krystallgruppen« u. — **3** 3618.
- Molekular-Refraktion u. -Dispersion, — von Semibenzol- u. Benzol-Derivv. **1** 595, 597, 797, **2** 1598, 1606; Anal. von Keto-Enol-Gemisch. (d. Acetessigesters) dch. Bestimm. d. Brechungsexponent. **1** 1145; neuer Typus d. anomal. Rotat.-Dispers., opt. Hyperposit.; Definit. von intra- und extramol. Dipers.-Anomalie **2** 2023; Fehlen von Exaltat. bei Cyclo-dienen; Verh. von Gemischen aus *cyclo*-Hexadienen u. -Hexenen **2** 2312; Licht-Refrakt.d. Allo- u. -Zimtsäuren; opt. Identität d. geschmolz. Säuren **2** 2735; Spektrochemie d. Nebenvalezen; Vork. von opt. Depression **3** 3188; vgl. dazu **3** 3679; spektrochem. Verh. d. Kohlenstoff-Ringe **3** 3428; — von Alkyloxy-styrolen u. -crotonsäureestern **3** 3515; — d. Keto-, Enol- u. Gleichgew.-Acetessigesters; Bemerkk. geg. Hantzsch u. Rudolf **3** 3525.
- Morphenol, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2$.

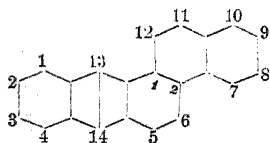
Morphimethin, $C_{18}H_{21}O_3N$.
 Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$.
 Multi- } rotation s. Opt. Aktivität.
 Muta- }
 Murexid s. $C_8H_5O_6N_5$, Purpursäure,
 NH_4 -Salz d. —.
 Myrcen, $C_{10}H_{16}$.
 Myrcenol, $C_{10}H_{18}O$.
 Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$.
 Myrtenal, $C_{10}H_{14}O$.
 Myrtensäure, $C_{10}H_{14}O_2$.

N.

Nachruf, auf G. v. Knorre 1 169;
 auf F. Engelhorn 1 170; auf
 J. W. Brühl 1 375; auf E. Ja-
 cobsen 1 549; auf J. Wunder
 1 550; auf J. H. van't Hoff 1
 733; auf J. M. van Bemmelen 1
 811; auf J. F. Holtz 2 1679; auf
 K. Polstorff 2 1680; auf H.
 Schrötter 2 2270; auf W. Spring
 2 2270; auf A. Ladenburg 3 2807;
 auf U. Sachse 3 2810; auf E. L.
 Pinner 3 2811; auf L. Kinnicutt
 3 2811; auf M. Jaffé 3 3181; auf
 H. v. Brunck 3 3571; s. a. Ne-
 krologe.

Nandinin, $C_{19}H_{19}O_4N$.
 Naphthalid, $C_{12}H_8O_2$.
 Naphthalimid, $C_{12}H_7O_2N$.
 Naphthalin, $C_{10}H_8$.
 [Naphth-1,2-anthracen],* $C_{22}H_{14}$.

* Beziffer:



Naphthene s. Kohlenwasserstoffe.
 Naphthochinaldin, $C_{14}H_{11}N$.
 Naphthochinon, $C_{10}H_6O_2$.
 Naphthocumarin, $C_{13}H_8O_2$.
 Naphthoealdehyd, $C_{11}H_8O$.
 Naphthoesäure, $C_{11}H_8O_2$.
 Naphthol, $C_{10}H_8O$.
 Naphthoresorcin, $C_{10}H_8O_2$.
 Naphthyl-Gruppe, $C_{10}H_7$.

Natrium, Einw. auf Diarylketone 1
 1182; Verbb. mit Bi, Pb u. Sn 3
 3267. — Chlorid, Trenn. von
 KCl deh. Zentrifugier. 1 905. —
 Hyperoxyd, B. aus d. Na-Verbb.
 von Diarylketonen 1 1184. —
 Sulfat, Verh. beim Zentrifugier.
 sein Lsgg. 1 905.

Nebenvaleenzen s. Valenz.

Nekrologe, auf W. H. Perkin 1
 911; auf R. Fittig 2 1339; auf J.
 H. van't Hoff 2 2219; auf A.
 W. Williamson 2 2253; auf C.
 Friedheim 3 2787; auf H. Lan-
 dolt 3 3337; auf J. F. Holtz 3
 3395; auf L. Kinnicutt 3 3567; auf
 J. W. Brühl 3 3757; s. a. Nachrufe.

Neo-kotarnin, $C_{12}H_{15}O_4N$.

Neon, Atomgew. (Watson) 1 3.

Nerol, $C_{10}H_{18}O$.

Neue Zeitschrift, Ablehn. d. Be-
 gründ. ein. — für chem. Original-
 Abhandll. 1 155.

Neurin, $C_5H_{12}ON$.

Nickel, Trenn. von Cu mittels Ace-
 tylens 1 219; Sabatiersche Re-
 dukt. u. der. Umkehr. 1 668; katalyt.
 Wirk. von palladiert. — 1 1016;
 katalyt. Reduktt. u. Oxydatt. bei
 Ggw. von — 2 1984, 3 3180; B.
 u. Rolle d. OH_4 bei katalyt. Re-
 duktt. mit — + H_2 2 2308; katalyt.
 Redukt. mit — + H_2 im Vakuum 2
 2779; Einfl. d. Ringsystems bei
 katalyt. Reduktt. mit — + H_2 2
 2781; Löslichk. in Äthylendiamin-
 Lsgg. bei Ggw. von Sauerstoff 3
 3323; B. bei Einw. von H_2 auf
 — -salze bei boh. u. Temp. u. Drucken
 3 3456. — Chlorür, Verh.
 geg. Äther 2 1316. — Hydro-
 oxyd, Löslichk. in Alkylendia-
 min-Lsgg. 3 3322. — Hyper-
 oxyd, Verh. u. Konstitut. d. — u.
 d. Verb. NiO_2 , H_2O , Bemerkk. geg.
 Tanatar; Einw. von H_2SO_4 u. $HClN$;
 B. von Caroscher Säure, Nicht-B.
 von H_2O_2 2 2566. — Oxyd, Ka-

- talyt. Redukt. von Terpen-Ketonen bei Ggw. von — **3** 3461. — Oxydul, B. von — Hydrat bei Einw. von H_2 auf Ni-Salze bei hoh. Temp. u. Drucken **3** 3458.
- Nigranilin, $C_{48}H_{36}N_8$ (= Dreifach chinoid. Anilin-Schwarz).
- Nitramine (Nitraminsäuren), $R.NH.NO_2$.
- Nitrierung s. Nitroverbindungen.
- Nitrile, Umsetz. von Iminosäure-Derivv. mit α -Oxy— **1** 38, 41, 44; Acylier. von Oxalyl-benzyleyanid u. -äthylendicyanid **1** 981; Verh. von isomer.Nitro-tolunitrilen, Cyan-nitrostilbenen u. der. *o*-Carbonsäuren bei d. Verseif. **1** 1115; katalyt. Redukt. **2** 1992; *tert.* Valeryl-acetonitril u. Derivv. **2** 2065; B. aus Dicyan bzw. Acylecyaniden u. aromat. Kohlenwasserstoffen (+ $AlCl_3$); Bestimm. von Acylecyaniden neb. — mittels Anilin **2** 2455, 2466; Kondensat. von *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit Phenolen u. Phenoläthern **2** 2596; Einw. von Methylalkohol + HCl auf negativ substituierte — **3** 2898.
- i*-Nitrile, Katalyt. Redukt. **2** 1991.
- Nitro-1-ammin-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze, B. aus Chloro-1-ammin-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalz **1** 874.
- Nitro-1-ammin-6-bis-äthylendiamin-kobaltisalze, B. aus Chloro-1-ammin-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalz **1** 874.
- Nitro-1-aquo-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze, B. aus d. *akt.* 1-Nitro-2-chloro-Verbb. **3** 3276.
- Nitro-Gruppe, NO_2 . — Einf.: auf d. Verseifbar. von *vic.* Alkyl-oxy-säureestern **1** 640; auf d. Rk. zwisch. Nitrilen, Methylalkohol u. HCl **3** 2900; Verwandl. d. — in d. Keto-gruppe **3** 3491.
- ps -Nitrole, $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C \begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix}$.
- Nitrolsäuren, $R.C(N.OH).NO_2$.
- Nitro-phenole s. Phenole u. Nitroverbindungen.
- Nitro-1-*i*-rhodanato-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalze, B, E, A. *opt.-akt.* — **3** 3278.
- Nitrosi-sulfosäure, Beziehh. zu d. Metallnitrosoverbb. **2** 1430.
- Nitroso-Gruppe, NO . — Vergl. d. Reakt.-Fähigk. d. an C u. N gebunden. CO - u. — **1** 368.
- Nitrosolsäuren, $R.C(N.OH).NO$.
- Nitrosoverbindungen, Einw. auf Diphenylketen **1** 365; Einw. von $R.MgHlg$ auf Nitrosamine **1** 898; Nitroso-naphthole od. Chinon-oxime **2** 1327; Metall-(Fe u. Cu)— **2** 1423; Konstitut. u. Verh. d. Nitroso-hydrazide **2** 2524; — d. Oxyhydrochinon-dimethyläthers **2** 2293; B. aus Nitroverbb. u. BaO **2** 2402; Beziehh. zwisch. Bis— u. Aryl[nitroso-hydroxylaminen] **3** 3066.
- Nitro-sulfonamid (Schwefelsäureamid-nitramid), B., E., A., Ag-Salz, Redukt. **1** 395.
- Nitrosylechlorid, Einw. auf Triphenylmethyl, Verb. mit Triphenylchlor-methan **1** 1171; B. bei Einw. von Acetylchlorid auf KNO_3 **3** 3333.
- Nitrosyl-Gruppe, $>N \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$. —
- Physiolog.-chem. Rolle; Vergl. mit d. Formyl-Gruppe; photochem. B. aus Nitraten u. Nitriten **1** 1010.
- Nitroverbindungen, Aliphat. —.
- IX. Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Na-Nitro-methan u. -äthan **1** 497;
- XI. α -Nitro-*i*-buttersäure **3** 2891; quantitat. Untersuch. *ab.* d. Nitrier. d. Anilins u. sein. Acylderivv. **1** 704;
- Nitro-4-resorcin **1** 753; Dinitro-2,2'-tolan **2** 1209; Nitro- u. Amino-phenanthrene **2** 1488; *prim.* Dinitro-, Nitro-nitrit- u. Dialdoxim-Verbb. d. Fettreihe **2** 2526; katalyt. Redukt. **2** 1988; stereoisom. Addit.-Prodd. aus Nitro-7-stilben u. Alkalimethylat

2 2013; Kondensat. von Phenyl-nitro-methan mit Benzaldehyd; *cis*- u. *trans*-Nitro-7-stilben 2 2016; Nitrier. d. *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzoyl-Derivv. d. *p*-Anisidins 2 2362; Redukt. dch. BaO u. Ba(OH)₂ 2 2402; Konstitut. d. beim Nitrier. d. Dimethyl-2,5-benzimidazols entsteh. — 3 2939; Überf. von Nitronsäuren in Ketone 3 3491; elektrolyt. Redukt. nitriert. Rhodan-benzole 3 3636; Din Nitro-phenole (IV.) 3 3730.

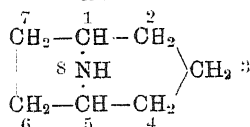
Nomenklatur, Definit. von: Gyrolon u. Gyrilon 1 85; Pyridazon- u. Oxazon-anthron 1 128; Tyrosol 1 140; — von Schwefelderivv. d. Phenole 1 185 Anm. 1; Definit. von: Sulfenen 1 198; Aceanthren 1 204; [Spiro-5.5-dihydantoin] 1 285; — d. Zuckerarten; Definit. von: Epimerie u. Epimeren 1 360; »Kryptovalenzen« (d. Stickstoffs) 1 601; Erythro- u. Xantho-apocyaninen 1 691; Kritik d. Bezeichnungg. »Tautomerie«, »Desmotropie«, »Allelotropie« u.dgl.; Definit. von spontan. u. reziprok. Isomerisat. 1 831; vgl. dazu 2 2008; — d. Spirane 1 1023; Bezeichn. d. Propargylaldehyds als Propiolaldehyd 1 1162 Anm.; Definit. von: *linear*., *angular*., *cis*- u. *trans*-*bis*-*angular*. Anellier. 2 1231; Chino-ketenen 2 1623; Allen-ketenen 2 1633; — hochgegliedert. Ring-systeme d. Anthracen-Reihe 2 1656; Definit. von: »Lösungsident. Isomeren« 2 2009; intra- u. extramol. Dispers.-Anomalie 2 2025; Molekül-asymmetrie I. 2 2446; Carboxylase 2 2479; — d. Anilinschwarz-Gruppe 2 2162, 2571 Anm.; Definit. von abnorm. u. norm. Abweichungg. vom Beerschen Gesetz 3 2821; Beziffer. d. Acenaphthens: — *cycl*. Derivv. d. Diamino-4.5- u. -5.6-acenaphthens 3 2852; Definit. von: Evoden u. Xanthoxilen 3 2887; Xanthotoxin u. Xanthotoxinsäure 3 3325; Sulfo-

u. Thiosäuren 3 3405; *N*-Chinhy-dronen 3 3466; Cyan-anilsäure 3 3470; Quercetone 3 3488; *terp*.- u. *lin*.-Caryophyllen, Caryophyllen-säure 3 3658; Homoallyl-Rest 3 3704.

Nor-hydrohydrastinin,
C₁₀H₁₁O₂N.

Nor-tropan*, C₇H₁₃N.

* Beziffer.:



Nucleinsäuren, Hefe — (IV.) 1 1027.

Nucleotide, Abscheid. d. Cytidin- u. Uridin- — aus Hefe-Nucleinsäure 1 1027.

O.

Oberflächenspannung, Verwend. zur Molgew.-Bestimm.; Temp.-Koeffiz. d. mol. Oberflächen-Energie 3 3619.

cyclo-Octatetraen, C₈H₈.

Öle, Bestimm. d. Selbstentzünd.-Temp. von — u. Fetten 1 21; s. a. Ätherische Öle.

Onanthssäure, C₇H₁₄O₂.

Oidium lactis, Einw. auf Aminosäuren 1 889.

Olefine s. Kohlenwasserstoffe.

Opiansäure, C₁₀H₁₀O₅.

Optische Aktivität, Mikropolarisation 1 129; opt.-akt. Phosphin- u. Amin-oxyde 1 356; Verss. zur Darst. opt.-akt. *N*-Alkyl-aldoxime 1 761; opt.-akt. Methyl-1-phenyl-2-äthylenoxyde 1 825; Verlauf d. Waldenschen Umkehr. 1 882; Darst. opt.-akt. Oxyssäuren aus Aminosäuren mittels Schimmelpilzen 1 890; opt.-akt. Bis-ammoniumverbh. 1 1057; opt.-akt. Nickelverbh. I. Chloro-1- u. Bromo-1-ammin-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 2 1887;

II. Dinitro-1,2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze **2** 2445; III. Chloro-1-nitro-2-, Dinitro-1,2- u. Nitro-1-*i*-rhodanato-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze **3** 3272; IV. Dichloro-1,2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze **3** 3279; opt.-akt. Chromverbb. I. Dichloro-*bis*-äthylendiamin-chromisalze; Einfl. d. elektrolyt. Dissoziat. **3** 3132; Vork. von Mutarotation bei opt.-akt. Chloro-1-nitro-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalzen **3** 3273; neuer Typus d. anomal. Rotat.-Dispers.; opt. Hyperposit. **2** 2023; Walden-sche Umkehr. VII. opt.-akt. Leucinsäure u. ihre Verwandl. in α Brom-*i*-capronsäure **2** 2684; Einfl. von α, α -Diarylgruppen auf d. — d. *l*-Arabits **3** 3555; s. a. Racemie.

Orthoameisensäure, CH_4O_3 .

Orthoameisensäure-triäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Orthoameisensäure-trimethylester, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Orthophosphorsäure, Darst. von —-estern aus u. Überf. in Metaphosphorsäureester **2** 2080.

Osmium-chlorwasserstoffsäure, B., E., A. von Amisalsen d. — **1** 308.

Oxal-bernsteinsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$.

Oxal-essigsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$.

Oxalester s. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Oxalsäure, Diäthylester d. —.

Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Oxalyl-Rest. $\text{CO.CO.}(u.\text{HOOC.CO.})$.

Oxamid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$.

Oxamidsäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$.

Oxanilid, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$.

Oxanilsäure, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$.

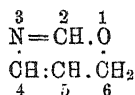
Oxanthranol, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Oxime, Einw. von Semicarbazid auf Phenanthrenchinon — **1** 276; Umlager. stereoisom. Ketoxime dch. ultraviolett. Licht **1** 667; Verss. zur Spalt. *racem.* *N*-Alkyl-aldoxime; Konstitut. **1** 761; photochem. Redukt. **1** 1012; Anal. ungesätt. — **1**

1168 Anm.; Beckmannsche Umlager. d. Pivalophenon-oxims; Einfl. d. Konfigurat. **2** 1204; Einfl. d. Konfigurat. u. Basizität d. — auf d. Beckmannsche Umlager.; Auftret. von —-hydrochloriden als Zwischenprodd.; Verh. ders. geg. PCl_5 **2** 1533; Nitroso-naphthole od. Chinon — **2** 1327; B. zweier isom. Acenaphthenchinon-oxime **2** 1750; katalyt. Redukt. **2** 1989; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit $\text{C}_2\text{H}_5.\text{MgJ}$ **2** 2051; *prim.* Dinitro-, Nitro-nitrit- u. Dialdoxim-Verbb. d. Fettreihe **2** 2526.

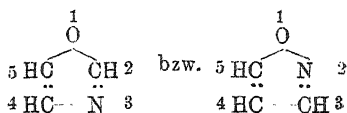
Oxazin*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}$.

* Beziffer.:



Oxazol**, $\text{C}_3\text{H}_3\text{ON}$.

** Beziffer.:



Oxazolon, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$.

Oxazon-anthron, $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$.

Oxindigo, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$.

Oxindirubin, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$.

Oxindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$.

Oxoniumverbindungen, Intermed.

B. bei der Darst. von R. Mg Hlg; Synth. aus Äthern u. Alkylhaloiden **1** 1158; Kritik d. M. M. Richterschen Auffass. »chinid. Carbonsalze« d. Xanthon- u. Fluoran-Reihe als — **3** 3505.

Oxosäuren s. Ketonsäuren.

Oxy-cellulose, Reduzier. Wirk. auf Küpenfarbstoffe **2** 1313.

Oxydation. Katalyt. Redukt. u. — (Vortrag) 2 1984, 3 3180; gleichzeitig. Redukt.- u. —Katalyse 2 2305; vgl. dazu 2 2782; Dehydrogenisat. dehyd. Katalyse; Verh. von *cycl.* Kohlenwasserstoffen 3 3121; — von Aminosäuren (u. Aminen) dehyd. Alloxan, Isatin u. Chinon 3 3145; s. a. Autoxydation.

Oxy-hydrazin, Darst. von Derivv. d. — 1 898.

Oxyperhydrid (OH_4), B. u. Rolle d. — bei katalyt. Redukt. 2 2308.

Oxy-säuren, Verh. von Benzilsäure, Dimethoxy-benzilsäure, Mandel- u. Salicylsäure beim Erhitzen. 1 543; Umwandl. von Aminosäuren in — dehyd. Schimmelpilze 1 888; Darst. von β -Aryl- β -alkyloxy-propionsäuren aus d. Hg-Derivv. d. Zimtsäure 2 1432; Autoxydat. aliph. — bei Ggw. von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 3 3141.

Oxy-thione, Kritik d. Bezeichn. von Oxy-arylmercaptanen als — 1 185 Anm. 1.

Oxy-thio-phosphorige Säure, B., E., A. d. Salz. $\text{Ba}_3(\text{PS}_{7/6}\text{O}_{17/6})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 3 3413.

Ozon, Einw. auf d. Benzoylderivv. d. Dihydroterpenyl- u. Dihydrocaryyllamins 2 2560; Zers. von H_2O_2 dehyd. —; Auffass. als Oxydat.-Prod. d. O_2 3 2961; Spalt. d. Propenylbenzols mit — 3 3225; Einw. auf d. *akt.* Caryophyllene u. auf Humulen 3 3657, 3678 Anm. 2.

P.

Palladium, Redukt. d. Tropilens mit kolloidal. — + H_2 1 465; Wasserstoff-Aktivier. dehyd. palladinierte Metalle 1 1013; Redukt. d. Morphins mit H_2 + — 2 1829, 2862; gleichzeitig. Redukt.- u. Oxydat.-Katalyse dehyd. — + H_2 ; B. u. Rolle d. OH_4 ; Darst. von — Schwarz 2 2305, 2309; Vergl. d. H_2 -Absorpt. dehyd. — u. Tantal 2 2399; katalyt. Iso-

merisat. d. α -Pinens dehyd. — Schwarz 2 2782; Verwend. von Gummi arabicum als Schutzkolloid für — Hydrozol 3 2863; katalyt. Oxydat. u. Redukt. *cycl.* Kohlenwasserstoffe bei Ggw. von — 3 3121. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316 — Chlorür, Katalyt. Redukt. bei Ggw. von — 3 2864.

Palmitinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

Pantochromie s. Farbe.

Parabansäure, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2$.

Paraconsäure, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$.

Paraffin, Nachweis klein. Mengen 1 16; Darst. von Alkalimetall-Leigerungg. in flüss. — 3 3268.

Paraffine s. Kohlenwasserstoffe.

Paraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Parasaccharin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Parasaccharinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Parasaccharon, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Parthenium argentatum, Bestandteile d. — (Guayule-Kautschuk) 2 2320.

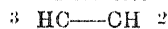
Partialvalenz s. Valenz.

Pechblenden, Verhältn. Ra:U in verschied. —; Bestimm. d. Ra- u. Ionium-Gehalt. 1 772.

ps-Pelletierin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$.

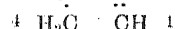
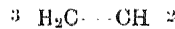
cyclo-Pentadien*, C_5H_6 .

* Beziffer.:



cyclo-Penten**, C_5H_8 .

** Beziffer.:



Percarbonate, Unterscheid. von Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffhyperoxyd 3 3589; isomere — 3 3595.

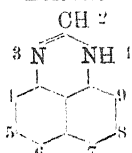
Perilla-aldehyd, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

Perilla-alkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Perilla-säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Perimidin^o, $C_{11}H_8N_2$.

* Beziffer.:



Pernigranilin, $C_{48}H_{34}N_8$ (= Vierfach chinoid. Anilin-Schwarz).

Petroleum s. Erdöl.

Plasenlehre, Anwend. d. — auf stereomer. Verbb. u. üb. d. Erkenn. von Racemkörpern 1 676, 2 1677; vgl. dageg. 1 963, 995.

Phen- s. a. Benz-.

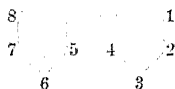
Phenacyliden-Radikal, C_8H_6O (= $C_6H_5.CO.CH_2$).

Phenacyl-Radikal, C_8H_7O (= $C_6H_5.CO.CH_2$).

Phenanthren^o, $C_{14}H_{10}$.

** Beziffer.:

9 10



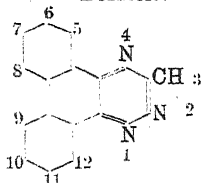
Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.

Phenanthron, $C_{14}H_{10}O$.

Phenanthro-pheno- — s. Pheno-phenanthro-.

Phenantriazin^o, $C_{15}H_9N_3$.

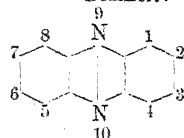
*** Beziffer.:



Phenatil, $C_{13}H_{18}O_4$.

Phenazin^o, $C_{12}H_8N_2$.

**** Beziffer.:

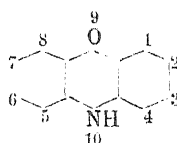


[Phenazo-12-anthrachinon],

$C_{20}H_{10}(O_2N_2)$.

Phenazoxin^o, $C_{12}H_9ON$.

**** Beziffer.:



Phenazoxon, $C_{12}H_7O_2N$.

Phenazoxoniumhydroxyd,

$C_{12}H_9O_2N$.

Phenazthioniumhydroxyd,

$C_{12}H_9ONS$.

Phenetol, $C_8H_{10}O$.

[Pheno-aceanthren-1'2'-azoniumhydroxyd], $C_{22}H_{14}ON_2$.

[Pheno-acenaphthen-1'2'-azoniumhydroxyd], $C_{18}H_{12}ON_2$.

Phenol, C_6H_6O .

Phenol-äther s. Phenole.

Phenole (u. Phenol-äther), Einw.

von HNO_3 auf *o*-Alkyl- (II.) 1

176; S-Derivv.: d. *o*-Kresols 1 185;

d. *p*-Kresols 1 418; Amino-4-thio-

phenol (III.) 1 614, 619; *o*-Arylazo-

verbb. heterocycl. — 1 238, 467;

Redukt. nach Sabatier; B. von Ket-

onen u. Kohlenwasserstoffen 1 668;

Nitro-4-resorcin 1 753; Chlorier. d.

α -Naphthols 1 865, 2 1337; photo-

chem. Redukt. von Nitraten u. Ni-

triten deh. — 1 1012; Nitroso-

naphthole od. Chinon-oxime 2 1327;

o- u. *m*-Jod-kresolmethyläther u.

Derivv. ders. mit mehrwertig. Jod

2 1708; Einw. von *o*-Methyl-cumar-

säure-dibromid; auf Phenol 2 1838;

auf homologe — 3 3256; Naphtho-

resorcin u. Amino-4-naphthol-2 2

1958; katalyt. Redukt. 2 1993;

Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit

$C_2H_5.MgJ$ 2 2051; Konstitut. d.

Antiarols 2 2115, 2786; Einw. von

HNO_3 auf Dihydro-anethol 2 2125;

Eliminierbarb. von OCH_3 -Gruppen

aus —äthern dchl. nascier. Wasserstoff 2 2134; Verbb. von — u. Amino— mit Alloxan 2 2156; Oxydat. von Brenzcatechin u. dess. Derivv. zu *o*-Chinonen 2 2171; vgl. dazu 2 2632; Chlorderivv. d. Brenzcatechins 2 2182; Nitrosoverb. d. Oxyhydrochinon-dimethyläthers 2 2293; Einw. von Dicyan u. Acyleyaniden (+ AlCl₃) auf Phenoläther 2 2463; Kondensat. von *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril mit — u. —äthern 2 2596; Phthaleine d. Diresorcins-3.5.3'.5' 2 2678; Vork. von Eugenol-methyläther u. Phloracetophenon-dimethyläther in Xanthoxylum Ölen 3 2887; Rk. von Phenoläthern mit Bromacetyl bromid, Cumarilsäure-, Dimethyl-3.4- u. Methyl-3-methoxy-6-cumarilsäurechlorid 3 3217; Kondensat. von Protocatechualdehyd u. Piperonal mit Resacetophenon 3 3503; Einw. von α -Halogen-acylhaloiden auf Phenoläther 3 3692; Konstitut. d. bei d. Spalt. von Trimethyl- $[\omega$ -phenoxy-alkyl]-ammoniumhydroxyden entsteh. ungesätt. Äther u. der. synthet. Verwend. 3 3699; Dinitro—. IV. Einw. von Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid auf Dinitro-chlor-phenole 3 3730.

Phenol-phthalein, C₂₀H₁₄O₄.

Phenol-phthalin, C₂₀H₁₆O₄.

Pheno-naphthazin, C₁₆H₁₀N₂.

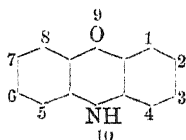
Pheno-phenanthrazin,

C₂₀H₁₂N₂.

Pheno-saframin, C₁₈H₁₆ON₄.

Phenoxazin*, C₁₂H₉ON.

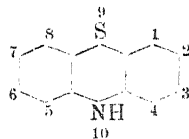
* Beziffer.:



Phenoxy-Gruppe, C₆H₅O.

Phenthiazin*, C₁₂H₉NS.

* Beziffer.:



Phenylen-Rest, C₆H₄.

Phenyl-Gruppe, C₆H₅. — Einfl. auf d. Beständigk. von Ringsystemen 1 530 Anm.; Phenyl-Wanderungen bei d. Synth. substituiert. Cumarone 2 1853.

Phloroglucin, C₆H₆O₂.

Phonopyrrol, C₈H₁₃N.

Phoron, C₉H₁₄O.

Phosgen, COCl₂.

Phosphin-*P*-oxyde, Darst. opt.-akt. Trialkyl— 1 357.

Phosphor, Atomgew. (Baxter u. Jones), 1 3; Nachweis (Schenck u. Scharff) 1 17; opt.-akt. — Verbb. (Phosphin-*N*-oxyde) 1 356; kolloid. Lsg. in Hydrazin 1 389; Verss. zur Darst. opt.-akt. — Verbb. (Phosphoramidsäureester) 1 631; Synthth. von P₄S₇ u. P₄S₁₀ mittels gelb. — 2 1229; Synthth. mit gelb. —: B. von P₄S₇, P₄S₁₀ u. P₄Se₃ 2 1725; Rk. mit Mn 3 2833; spektrochem. Verh. —-halt. Verbb. 3 3190; vgl. dazu 3 3680. — Pentachlorid, Einw. auf Säurehydrazide 1 1127. — Pentasulfid, Einw. von K₂S 3 3407. — Sessquisulfid, Reinig.; Überf. in P₄S₇ u. P₄S₁₀ 2 1229; Nicht-Bild. aus gelb. Phosphor + Schwefel 2 1726. — Sulfide, s. a. Schwefel-phosphorverbindungen. — Sulfochlorid, Einw. auf Phenol 3 3754. — Tribromid, — als Redukt.-Mittel. III. Einw. auf aromat. γ -Lactone 2 1853.

Phospho-ribonsäure, C₅H₁₁O₉P.

Phosphorige Säure, Thioderivv. 3 3405.

Phosphorsäure, Verss. zur Spalt. von Phosphoramidsäureestern **1** 631; vgl. auch **1** 359; Ester u. Amide d. —. II. Verss. zur Darst. d. Leithinen verwandt. Körper **2** 2076; Rolle d. — bei d. alkoh. Gär.; B. von Estern mit Kohlehydraten **3** 2932, 2941; Thioderivv. **3** 3405; Hydrazido- — **3** 3416. — Dy-Salz, B., E., A. **2** 1276.

Phosphorwasserstoff, B. bei Einw. von P_4S_7 u. P_4S_3 auf Na_2S **3** 3410.

Photochemie, Umlager. stabil. Stereoisomer. in labile dch. ultraviolett. Licht. III. Verh. von ungesätt. Säuren u. von Ketoximen **1** 637, 667; Zerfall d. $NHLi_2$ am Licht **1** 809; Licht-Reakt. d. Cinnamyliden-acetophenons **1** 869; Bleich. u. Polymerisat. **1** 960; lichtchem. Mitteil.; I. Nitrat- u. Nitrit-Assimilat. **1** 1009; Kondensat. dch. ultraviolett. Licht; Verh. d. Aldehyde **1** 1035; chem. Lichtwirkk. XIX. Verh. von Aceton u. Benzophenon geg. Methyl-, Äthyl- u. *i*-Propylalkohol **2** 1280; XX. Photochem. Einw. d. Diäthyläthers auf Ketone **2** 1554; XXI. Photochem. Verh. von Benz- u. Zimtaldehyd; Einw. von Benzophenon auf Benzaldehyd u. [Dihydro-kollidin]-dicarbonsäureester; Kondensat. von Chinaldin mit Aceton **2** 1558; Lichtabsorpt. entspr. Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Derivv. **2** 1289; Fluorescenz u. Radioluminescenz einiger Kohlenwasserstoffe mit Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Resten **2** 1294; Einfl. d. Mediums u. d. Licht. auf d. Zerfallsgeschwindigk. *quart.* Ammoniumsalze **2** 1406; photochem. Verh.: d. rot. Fluorenonen **2** 1487; d. Azoxy-2.2'-benzaldehyds **2** 1978. Photographie, Anwesdd. in d. forensisch. Chemie **1** 29.

Phthalamidsäure, $C_8H_7O_3N$.

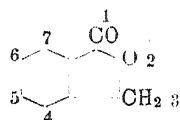
Phthalanil, $C_{11}H_9O_2N$.

Phthalanilsäure, $C_{11}H_{11}O_3N$.

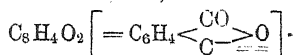
Phthal-dianil, $C_{20}H_{14}ON_2$.

Phthalid*, $C_8H_6O_2$.

* Beziffer.:



Phthaliden-Rest,



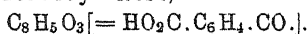
Phthalimid, $C_8H_5O_2N$.

Phthalimidin, C_8H_7ON .

Phthalo-aceperinon, $C_{20}H_{12}ON_2$.

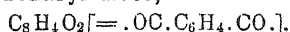
Phthalonsäure, $C_9H_6O_5$.

Phthaloyl-Rest,



Phthalsäure, $C_8H_6O_4$.

Phthalyl-Rest,



Phyllopyrrol, $C_9H_{15}N$.

Phytol, $C_{20}H_{40}O$.

Picolin, C_6H_7N .

Pikramid, $C_6H_4O_6N_4$.

Pikrinsäure, $C_6H_3O_7N_3$.

Pikrolonsäure, $C_{10}H_8O_5N_4$.

Pikrylchlorid, $C_6H_2O_6N_3Cl$.

Pinakolin, $C_8H_{12}O$.

Pinakon, $C_6H_{14}O_2$.

Pinan, $C_{10}H_{18}$.

Pinen, $C_{10}H_{16}$.

Pinophansäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Pinsäure, $C_9H_{14}O_4$.

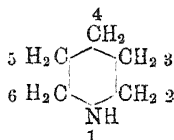
Pipecolin, $C_8H_{13}N$.

Piperazin, $C_4H_{10}N_2$.

Piperhydronsäure, $C_{12}H_{14}O_4$.

Piperidin**, $C_5H_{11}N$.

** Beziffer.:



Piperin, $C_{17}H_{19}O_3N$.

Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$.

Piperonal, $C_8H_6O_3$.

Piperonyliden-Rest, $C_8H_6O_2$

[$=CH_2O_2:C_6H_5.CH:$].

Piperonyl-Rest, $C_7H_5O_2$

[$=CH_2<\overset{O}{\underset{O}{C}}>C_6H_5$].

Pivalinsäure, $C_5H_{10}O_2$.

Pivalophenon, $C_{11}H_{14}O$.

Platin, Atomgew. (Archibald) 1,

3; Verwend. von platinirt. Asbest

als Katalysator (für d. Umlager.

von Butylbromiden) 1 1005; Be-

stimm. in Gold-Legierungg. 2 1324;

katalyt. Wirk. bei Redukt. 2 1984;

gleichzeit. Redukt. u. Oxydat.-Ka-

talysen dch. — $+H_2$ 2 2311, 3 3124;

Dichloro-disulfamino-platosalze, ein

Beitr. zur Stereoisom. d. —; Einw.

von Sulfaminsäure auf K_2PtCl_4 3

3115; Geschichte d. katalyt. Red-

ukt. bei Ggw. von —-Metallen:

Anwend. zur Konstitut.-Ermittel.

ungesätt. Verbb. 3 3426. — Chlor-

rid, Verh. geg. Äther 2 1316; katal-

yt. Redukt. bei Ggw. von — 3

2866.

Platin-cyanwasserstoffsäure,
 $C_4H_2N_4Pt$.

Polarimetrie s. Optische Aktivität.

Polonium, Adsorpt. dch. kolloid.

Kieselsäure, Trenn. von RaD u. RaE

2 2334, 2335 Anm.

Polychromie s. Farbe.

Polymerie, — als Ursache d. Far-

benverschiedenheit bei organ. Am-

moniumhaloiden 2 1776, 1783;

Vork. bei *o*-Chinonen 2 2172; vgl.

dazu 2 2632.

Polymerisation, Bleich. u. — 1

960, 2 1294.

Polymorphie, Isomerie u. —; I. De-

finit. d. Begriffe; Auffass. d. »Homo-

chromoisomerie« als — 1 827; vgl.

2 1482 Anm.; II. Erwider. an

Hantzsch; Bemerkk. zur Zimt-

säure-Frage 3 3152, 3156; Wider-

leg. von Biilmauns Auffass. d.

Homochromoisomerie als — 2 2001;

Definit. von Isomerie u. — 2 2732;

Lichtabsorpt. d. Allo- u. *i*-Zimt-

säuren: opt. Ident. d. geschmolz.

Säuren 2 2735; Umwandl. im Schmelz-

fluß u. in krystall. Form 2 2739;

Isomerie d. drei Allozimsäuren;

Vorlieg. von — 3 2966; Umwandl.

d. *cis*-Zimsäure, Beziehh. zwisch.

Isomerie u. —; Bemerkk. zu d. Ab-

handl. von Stobbe u. J. Meyer

3 3108; Existenz stabil. u. in-

stabil. Formen bei allen Verbb.;

Klassifikat., Ursachen d. — 3 3622.

Polypeptide, α -Pyrrolyl-glycin 3
3166.

Polysulfide s. Sulfide.

Präzipitin-Reaktion, Nachweis

von Blut mittels d. Uhlenhuth-

schen — 1 27.

Prolin, $C_5H_9O_2N$.

Propan, C_3H_8 .

cyclo-Propan, C_3H_6 .

[*cyclo*-Propan-*cyclo*-pentan-spi-
ran-1,1'], C_7H_{12} .

Propenyl-Gruppe, C_3H_5 ($=$
 $CH_3.CH:CH$).

i-Propenyl-(Methovinyl)-Grup-
pe, C_3H_5 [$=CH_2:C(CH_3)$].

Propiolaldehyd, C_3H_4O .

Propiolsäure, $C_3H_4O_2$.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$.

Propionyl-Rest, C_3H_5O ($=$
 $C_2H_5.CO$).

Propylen, C_3H_6 .

Propyl-*ps*-nitrol, $C_3H_6O_3N_2$.

Propyl-Rest, C_3H_7 ($=CH_3.CH_2$.
 CH_2).

i-Propyl-Rest, C_3H_7 ($=\overset{CH_3}{CH_2}>CH$).

Propyliden-Rest, C_3H_4 ($=CH_3$.
 $CH_2.CH<$).

i-Propyliden-Rest, C_3H_4

($=\overset{CH_3}{CH_3}>C<$).

Proteine s. Eiweißstoffe.

Protocatechualdehyd, $C_7H_6O_3$.

Proto-emeraldin, $C_{48}H_{40}O_8$ ($=$ ein-
fach-chinoid. Anilin-Schwarz).

Protokoll d. außerordentl. Generalversammlung vom 28. Dezember 1910 1 155.

Protokoll d. Sitzung vom 16. Januar 1 169; vom 30. Januar 1 257; vom 13. Februar 1 375; vom 27. Februar 1 549; vom 13. März 1 733; vom 27. März 1 811; vom 10. April 1 957; vom 8. Mai 2 1191; vom 13. Mai (Vortrag von Sabatier) 2 1402; vom 22. Mai 2 1404; vom 19. Juni 2 1979; vom 10. Juli 2 1981; vom 24. Juli 2 2270; vom 9. Oktober 3 2807; vom 23. Oktober 3 2978; vom 13. November 3 3181; vom 27. November 3 3399; vom 11. Dezember 3 3571.

Protokoll d. Vorstandssitzung vom 18. Januar 1 260; vom 13. März 1 814; vom 22. April 2 1135; vom 19. Juli 2 2273; vom 18. November 3 3402.

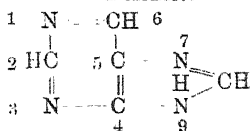
Pseudobasen, Konstitut. d. — d. Chinolins (II.) 2 2670.

Pseudosäuren, Nitroso-naphthole od. Chinon-oxime 2 1327.

Pulegon, $C_{10}H_{16}O$.

Purin*, $C_5H_4N_4$.

* Beziffer.:



Purpursäure, $C_8H_5O_6N_5$.

Putrescin, $C_4H_{12}N_2$.

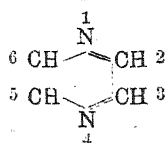
Pyran, C_5H_6O .

Pyranthren, $C_{30}H_{18}$.

Pyranthron, $C_{30}H_{14}O_2$.

Pyrazin**, $C_4H_4N_2$.

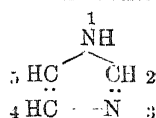
** Beziffer.:



[Pyrazino-1,2-anthrachinon, $C_{16}H_8O_2N_2$.

Pyrazol***, $C_3H_4N_2$.

*** B-ziffer.:



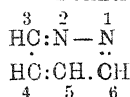
Pyrazolin, $C_3H_5N_2$.

Pyrazolon, $C_3H_4ON_2$.

Pyren, $C_{16}H_{10}$.

Pyridazin****, $C_4H_4N_2$.

**** Beziffer.:

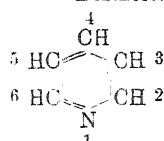


Pyridazinon, $C_4H_5ON_2$.

[Pyridazon-anthron], $C_{15}H_5O_2N_2$.

Pyridin*****, C_5H_5N .

***** Beziffer.:



[Pyridino-anthrachinon], $C_{17}H_9O_2N$.

[Pyridino-3,4-benz-1,2-anthrachinon], $C_{21}H_{11}O_2N$.

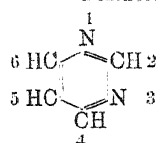
[Pyridino-3,4-benz-1,9-anthron-10], $C_{20}H_{11}ON$.

Pyridon, C_5H_5ON .

Pyridyl-Rest, C_5H_4N .

Pyrimidin*****, $C_4H_4N_2$.

***** Beziffer.:



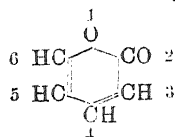
Pyrochemie, Pyrogene Umsetztz. von CO_2 mit CS_2 u. H_2S 2 1931; Verss. zur Darst. von Derivv. d. Methylens 2 2194; Spalt. von Terpenen u. Tetramethyl-1,1,3,3-dioxo-2,4-cyclo-butan 2 2213.

Pyrogallol, $C_6H_6O_3$.

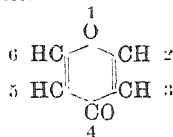
Pyromellithsäure, $C_{10}H_6O_8$.

Pyron*, $C_5H_4O_2$.

* Beziffer.:



α -Pyron
(Cumalin)

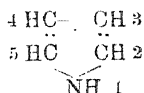


γ -Pyron

Pyrophosphorsäure, Darst. von Estern d. — aus Metaphosphorsäure u. der. Estern 2 2076.

Pyrrrol**, C_4H_5N .

** Beziffer.:



Pyrrolidin, C_4H_9N .

Pyrrolidon, C_4H_7ON .

Q.

Quarz, Zusatz von — bei d. Aufschließ. von Silicaten mit $HF + H_2SO_4$ 1 990.

Quecksilber, Anlager. d. Acetats an Zimtsäureester 1 1048, 2 1432; Synth. mercuriert. α -Anilino-fettsäuren 2 1300; Reinig. von — bzw. — Salzen dch. Äther 2 1323. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316. — Oxyd, Löslichk. in Alkyldiamin-Lsgg. 3 3322.

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$.

Querceton, $C_{15}H_8O_8$.

R.

R-Säure s. $C_{10}H_8O_7S_2$, Naphthol-2-disulfonsäure-3.6.

Racemie, Spalt. von Phosphin- u. Amin-oxyden 1 356; Verss. zur Spalt. von Phosphoramidsäureestern 1 631; Anwend. d. Phasenlehre auf stereoisom. Verbb. u. üb. d. Erkenn. von Racemkörpern; Existenz flüss. Racemverbb. 1 676, 2 1677; vgl. dageg. 1 963, 995; Verss. zur Spalt. von *N*-Alkyl-aldoximen 1 761;

Spalt. von *asym.* Bis-ammoniumverbb. 1 1057; Autoracemisat. *quart.* Ammoniumsalze in organ. Medien 2 1410; Spalt. d. *d, l*-Leucinsäure 2 2686; Spalt.: d. Chloro-1- u. Bromo-1-ammin-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 2 1887; d. Dinitro-1.2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 2 2445; d. Chloro-1-nitro-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3272; d. Dichloro-1.2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3279; Spalt. u. Racemisat. d. Dichloro-1.2-*bis*-äthylendiamin-chromisalze 3 3132; Autoracemisat. d. opt. akt. Dichloro-1.2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3280; vgl. a. Optische Aktivität u. Stereochemie.

Radikale, Chemie d. freien —: Spalt. d. Triphenylmethyl-peroxyds 2 2550; Absorpt.-Spektren d. Triarylmethyle 2 2557.

Radioaktivität, Ra-Gehalt einig. Uranerze: Verhält. von Ra:U, Ionium-Nachw. u. Mess. d. Emanat. 1 771; Anreicher. u. Isolier. radioakt. Sbst. dch. »frakt. Adsorpt.« 2 2332. Radioblei, Zerleg. dch. frakt. Adsorpt. an kolloid. Kieselsäure 2 2335 Anm., 2337.

Radioluminescenz, Fluorescenz u. — einig. Kohlenwasserstoffe mit Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Resten 2 1294.

Radium, — Gehalt einig. Uranerze: Bestimm. d. Verhält. Ra:U u. d. Ionium-Gehalt. 1 771; Anreicher. u. Isolier. von —, RaD, RaE, RaF u. — Emanat. dch. »frakt. Adsorpt.« mittels kolloid. Kieselsäure 2 2332.

Reduktion, Sabatiersche — u. ihre Umkehr. 1 668; katalyt. — u. Oxydat. (Vortrag) 2 1984, 3 3180; gleichzeit. — u. Oxydat.-Katalyse 2 2305; katalyt. — zweifach ungesätt. Ketone 2 2594; katalyt. — im Vakuum 2 2779; Einfl. d. Ringsystems bei — Katalysen 2 2781; katalyt. d. Piperins 3 2943; Geschichte d.

- katalyt. — bei Ggw. von Pt-Me-
 tallen; Anwend. zur Konstitut.-Er-
 mittel. ungesätt. Verbb. **3** 3426;
 katalyt. — von Aceton bei Ggw.
 von CuO u. Zinkstaub **3** 3459; ka-
 talyt. — von Terpenverbb **3** 3461;
 elektrolyt. — nitriert. Rhodan-ben-
 zole **3** 3636.
- Refraktion s. Molekular-Refraktion.
 Relativität, Gesetz d. — all. chem.
 Vorgänge **2** 2462.
- Resacetophenon, $C_8H_8O_3$.
 Resorcin, $C_6H_6O_2$.
 Rhamno-hexose, $C_7H_{14}O_6$.
 Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$.
 Rhizopus nigricans, Einw. auf
 Kohlehydrate u. Aminosäuren **3** 3739.
- Rhodan-Gruppe, .S.CN.
 Rhodanwasserstoffsäure, CHNS.
 Rhodeo-hexose, $C_7H_{14}O_6$.
 Rhodeonsäure, $C_6H_{12}O_6$.
 Rhodeose, $C_6H_{12}O_5$.
 Rhodium, Atomgew. (Renz, Ditt-
 mar) **1** 3.
- Ribit, $C_5H_{12}O_5$.
 Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$.
 Ribose, $C_5H_{10}O_5$.
- Ringsysteme, Pyridazon- u. Oxazon-
 anthron **1** 128; Ringsynth. d. Pyro-
 mellithsäure **1** 135; Carboxylier.
 mehrkernig. arom. Kohlenwasser-
 stoffe mittels Oxalylehlorids u. B.
 von o-Chinonen **1** 202, 857, **2** 1453;
 o-Arylazo-verbb. heterocycl. Phenole
1 238; Umwandl. d. Arylazo-4-i-
 oxazolone in Azopyrazolone **1** 467;
 Synth. von Indol-Derivv. aus Di-
 acetyl-[alkyl-phenyl-hydrazonen] **1**
 264; [Phenatriazin-1.2.4]-Derivv.
1 276; Abbau d. Hypokaffeins;
 Definit. u. Derivv. d. Spiro-5.5-di-
 hydantoins **1** 282; B. von β -Lactamen
1 366; Konstitut. d. Tropilens **1**
 464; Synth. u. Stereochemie N-hal-
 tig. Doppel- — **1** 480; Synth. von
 Pyridin-Derivv. aus α, β -Dichlor-
 äther u. β -Amino-crotonsäureester
1 489; Synth. von Pyrrol- u. Furan-
 Derivv. aus α, β -Dichlor-äther, Acet-
 essigester u. NH_3 **1** 493; B. u. Spalt.
 von Vierringen **1** 521, 533, 543;
 intramol. Umlager. von Thiobiazolon-
 anilen in Endoxy-dihydrotriazol-
 thiole **1** 560; vgl. **2** 1573; hydro-
 arom. Verbb.: Carbonsäure d.
 Semibenzol-Gruppe **1** 588; Chlor-
 derivv. von hydroaromat. Ketonen
 u. Semibenzolen **1** 788; Kohlen-
 wasserstoff C_9H_{12} d. Semibenzol-
 Reihe **2** 1595; inner. Anhydrid
 d. Diazoverb. aus d. [*p*-Amino-
 benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure **1**
 604; vgl. auch **3** 3756; Aufspalt. d.
 Chinolin-, *i*-Chinolin- u. Pyridin-
 unt. Bild. von Amino-aldehyden **1**
 681, 692; vgl. **2** 1419; B. von
 1.5-Diketonen aus β -Ketonsäure-
 estern + Benzal-ketonen u. Iso-
 merisat. zu *cyclo*-Hexanolonen **1**
 965; Synth. *spirocycl.* Verbb. **1** 1018;
 Nomenklatur d. Spirane **1** 1023;
 aliph. Halogenverbb. aus α -Pipe-
 colin **1** 1039; Methyl-5-*i*-oxazol aus
 Tetrolaldehyd-acetalen **1** 1161; B.
 von [*o*-Aminophenyl]-2-indol aus
 Diamino-2.2'-tolan **2** 1211; Definit.
 von *linear*., *angular*., *cis*- u. *trans*-
bisangular. Anellier. **2** 1234; relat.
 Festigk. d. Pyrrolidin- — **2** 1252;
 Konstitut. isomer. Monosubstitut.-
 Prodd. d. Phenanthrens **2** 1493;
 Kaffolid-Abbau: d. Diäthyl-7.9-
 [harnsäure-glykols-4.5] **2** 1511; d.
 Dimethyl-3.7-harnsäure u. d. Theo-
 bromins **2** 1524; B. von Indol- aus
 Pyridazinon-Derivv. **2** 1572; Auf-
 spalt. d. Pyridin- — im Pyridinium-
 hydroxyd-*N*-[carbonsäure-diphenyl-
 amid] **2** 1585; Einw. von Glycerin
 + H_2SO_4 auf aminierte u. N-freie
 Verbb. d. Anthracen-Reihe: Benz-
 anthron u. seine Redukt.-Prodd.;
 Nomenklatur hochgegliedert. — d.
 Anthracen-Reihe **2** 1656; Derivv.
 u. Homologe d. [β -Imidazolyl-4-
 äthyl]-amins **2** 1721; —-Schlüsse

in *peri*-Stell. d. Naphthalin-Reihe. III. Abkömml. d. [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8'-naphthyl-1']-amins **2** 1738; IV. Verss. zur B. ein. Kohlenstoff-Sechsrings (Propenyl-1,8-naphthalin) **2** 2091; vgl. auch **2** 2785, 2971; Konstitut. d. chromoisomer. *cycl.* Ammoniumsalze **2** 1801; B. von *i*-Chinolin-Derivv. deb. Einw. von Methylal auf [β -Phenyl-äthyl]-amin, β -Phenyl- α -amino-propionsäure u. Tyrosin **2** 2030, 2039, 2480; Cyan-cyclaminane (III. Mittel.) **2** 2052; (IV. Mittel.) **2** 2058; Darst. von [Dihydro-chinaldin]-Basen **2** 2106; Darst. u. Aufspalt. d. [Indol-dihydrids-2,3] **2** 2158; B. von Isopren bei pyrochem. Spalt. von Terpenen u. von Dimethylketen aus Tetramethyl-1.1.3.3-dioxo-2,4-*cyclo*-butan **2** 2212; B. von [Indolo-2,9-anthron] aus Amino-1-[benz-1,2-anthrachinon] **2** 2370; Homologie von Anthranil u. Methyl-anthranil **2** 2409; vgl. dazu **2** 2418 Anm. 2; Regelmäßigkeit bei d. Substitut. d. Benzolkerns **2** 2504, **3** 3179, 3556; Synth. von Derivv. d. Thio-chindolins, Phenyl-chenolylen-ketons u. -methans **2** 2585; Synth. von Naphthophenazin-Derivv. **2** 2618; Pyrazolin-Umlager. ungesätt. Hydrazone **2** 2697; Konstitut. d. Hämapyrrols u. Verss. zur Synth.; Darst. von Trialkyl-pyrrolen **2** 2758, **3** 3313, 3707; Einfl. d. — bei Redukt.-Katalysen **2** 2781; katalyt. Isomerisat. d. α -Pinens **2** 2782; Einw. von NH_3 auf Dehydro-[benzoyl-essigsäure]; Umwandl. von γ -Pyron- in γ -Pyridon-Derivv. **3** 2826; Einw. von Methylamin u. Anilin; gegen- seit. Verdräng. d. NH_3 u. d. Amine im Mol. einig. Pyridon-Derivv. **3** 3648; Vergl. d. Acenaphthen- u. Naphthalin-; *cycl.* Derivv. d. Diamino-4,5-acenaphthens **3** 2353; Benzimidazole u. -oxazole u. der.

Azofarbstoff-Derivv.; Darst. von Benz-bis-imidazolen u. -bis-oxazolen **3** 2919; B. von Polymethylenen bei d. Polymerisat. d. Äthylens **3** 2980; katalyt. Isomerisat. d. *cyclo*-Hexans zu Methyl-*cyclo* pentan **3** 2991; Aufspalt. d. α -Pipicolins; Darst. von α, δ, ϵ -Tribrom-hexan u. ζ -Jod- β -hexylen **3** 3062; katalyt. Oxydat. u. Redukt. *cycl.* Kohlenwasserstoffe **3** 3121; Anthrachinon-thioxanthone **3** 3125; spektrochem. Verh. hetero-*cycl.* — **3** 3204; vgl. dazu **3** 3687; Studien in d. Cumaron-Gruppe: Derivv. d. Benzoyl-2-cumarons **3** 3215; Überf. von Tetramethyl-1.1.3.3-dioxo-2,4-*cyclo*-butan in Tetramethyl-1.1.3.3-diäthyl-2,4-*cyclo*-butan **3** 3285; Erkenn. von Xanthotoxin als [Cumaron-cumarin]-Derivv., Isomerie mit Bergapten **3** 3328; Abbau d. *ps*-Pelletierins zum *cyclo*-Octatrien u. -Octatetraen; spektrochem. Verh. d. Kohlenstoff-Achtrings; Konstitut. d. Benzols u. Naphthalins **3** 3423, 3428; Aufspalt. d. Triazol-— bei d. Entcarboxylier. d. Methyl-5-phenyl-1-triazol-1,2,4-carbonsäure-**3** 3564; Verss. zur Darst. *cycl.* Verbb. aus γ - u. δ -Amino-sulfonen **3** 3628; B. von Thiazol-Derivv. bei d. elektrolyt. Redukt. nitriert. Rhodan-benzole **3** 3637; Abbau d. *akt.* Caryophyllene zu *monocycl.* Derivv. **3** 3657; Darst. von Oxy-7-hydrindonen-1 **3** 3692; chem. Natur d. »Pyrazolin-carbonsäuren« Buchners **3** 3710; Synth. von Phenoxazin-Derivv. **3** 3734.

Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
 Rongalit C s. $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$, Formalde-
 hyd-sulfoxylsäure, Na-Salz d. —.
 Rongalitsäure, $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$.
 Rubazonsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_5$.
 Rührer-Kathode, Verbesser. d. kol-
 benförmig. Blei-— **3** 3637 Anm. 2.
 Ruthenium-bromwasserstoff-
 säure, B., E., A. von Aminsalzen
 d. — **1** 306.

Ruthenium-chlorwasserstoff-säure, B., E., A. von Aminsäuren d. — 1 306.

Rutherfordin, Verhält. von Ra:U im — 1 773.

S.

Sabineen, $C_{10}H_{16}$.

Saccharin, $C_6H_{10}O_5$.

Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Säure-amide, Photochem. B. aus Oximen 1 1012; Darst. von Phosphoramidsäureestern 2 2076; Nitrier. d. *o*-, *m*- u. *p*-Nitrobenzoyl-Derivv. d. *p*-Anisidins u. Verseif. d. Prodd. 2 2362, 2369; B. von Iminoäthern bzw. — aus negativ substituiert. Nitrilen. Methylalkohol u. HCl 3 2898; Alkylier. u. Acylier. d. Cyanamids 3 3149, 3158; spektrochem. Verh. 3 3198; vgl. dazu 3 3684; Diamido-thiophosphorsäure 3 3414; Vork. von Fagaramid 3 3717.

Säure-anhydride, Überf. von Säurechloriden in — dch. Ätzalkalien + Pyridin 2 1584; B. von — aus Säurechloriden u. KNO_3 3 3333.

Säure-anilide, Quantitat. Verss. üb. Nitrier. von Acylderivv. d. Anilins 1 713.

Säureanilid-imidechloride, B. u. Spalt. kohlenstoffreich. — 2 1465.

*Säure-chloride. Verh. von Sulfonsäurechloriden geg. *tert.* Basen 1 198; Verwend. d. Oxalylechlorids zum Carboxylier. mehrkernig. arom. Kohlenwasserstoffe u. zur Darst. von α -Diketonen 1 202, 857. 2 1453; Überf. in Säureanhydride dch. Ätzalkalien + Pyridin 2 1584; Einw. *tert.* Basen 2 1619; Verh. geg. Zn u. Mg 2 1642; Einw. von Halogenfettsäurehaloiden auf Malonest. II. Synth. d. Tetraansäure 2 1759; Einw. d. Chloride zweibas. Fettsäuren auf Na-Acetessigester 2 2422;

Destillat. d. α -Phthalimido-*i*-butyrylchlorids 3 3085; Pyrrol-[carbon-säure-2-chlorid] 3 3166; spektrochem. Verh. 3 3193; vgl. dazu 3 3684; Einw. auf Diäthoxy-essigester u. Acetale 3 3211; Rk. mit KNO_3 3 3333.

Säure-cyanide, Neue Rkk. d. Dicyans u. d. —; Einw. auf arom. Kohlenwasserstoffe u. Phenoläther; Bestimm. neb. Nitrilen 2 2455, 2466.

Säure-ester, Chlorsulfonsäureester 1 319; Verh. stereoisom. — bei d. Verseif. 1 640; Verwend. von Carbalxyloxy-Derivv. zur quantitat. Bestimm. von Hydroxylen 1 701; Einw. von Hydrazin auf Oxalester 1 776; Polyzimtsäureester; Hydrolyse schwer verseifbar. — mit $AlCl_3$ in $SbCl_3$ (Baeyer) 1 841, 847; Redukt. ungesätt. — dch. palladierte Metalle 1 1016; Anlager. von Hg-Salzen an Zimtsäure u. der. Ester 1 1048, 2 1432; Kondensat. von α -Brom-fett- — mit arom. Kohlenwasserstoff. 2 1222; Diphenylitaconsäureester 2 1297; Darst. monosubstituiert. Malonest. u. Acetessigester 2 1507; Nebenprodd. d. Darst. d. Phloroglucin-dicarbon-säureesters 2 1874; Dimethylester von — d. Terpen-Reihe, Darst. von *i*-Bornyl-formiat 2 2011; *tert.*-Valeryl-essigester 2 2071; Addit. von Alkoholen zu Metaphosphorsäureester 2 2076; gleichzeit. Redukt.- u. Oxydat.-Katalyse d. Tetrahydro-terephthalsäureesters 2 2305; metallorgan. — Derivv. I. Jodzinn-Essigsäure- u. -Benzoesäure-ester 2 2328; Geschwindigk. d. B. mit absol. wasserfreiem Alkohol 3 2882; spektrochem. Verh. 3 3194; vgl. dazu 3 3684; Darst. von Carbithio- — u. Chlor-carbithiosäure-äthylester 3 3226; Darst. von Trithio-orthoameisensäureestern 3 3235.

Säure-haloide. Kondensat.-Prodd. aus —. VIII. Tetramethyl-1.1.3.3-diäthyl-2.4-*cyclo*-butan **3** 3285.

Säurehydrazid-chloride, Darst., Überf. in Azoverbb. **1** 1127.

Säure-hydrazide, — anorgan. Säuren; Sulfohydrazid **1** 399; Darst. d. Oxalhydrazidsäure-esters **1** 776; Einwirk. von PCl_5 ; Überf. in Azoverbb. **1** 1127; Hydrazido-phosphorsäure **3** 3416; Erkenn. von Caze-neuves Diphenyl-carbodiazon als [Diphenyl-1.2-oxy-4-tetrazoliumhydroxyd-1]-betain; Formel d. Diphenyl-carbazons **3** 3743.

Säuren, Einw. von NH_3 auf ungesätt. — **1** 44; Perillasäure **1** 55; Konstitut. d. Tricyclen-carbonsäure u. Teresantalsäure **1** 462; Saccharinsäuren **1** 109; Carboxylier. mehrkernig. aromat. Kohlenwasserstoffe mittels Oxalylchlorids **1** 202, 857, **2** 1453; Sulfonsäuren d. Carbazols **1** 234; α -Cyan-acrylsäure-Derivv. **1** 273; Bezeichn. stereoisomer. — d. Zuckerreihe **1** 361; acylierte Salicylsalicylsäuren **1** 431; Nitro-fettsäuren. IX. B. von [Nitro-essigsäure]-anilid aus Na-Nitromethan + Phenyl- β -cyanat; Vers. zur Synth. homolog. α -Nitro-fettsäuren **1** 497; XI. α -Nitro- β -buttersäure **3** 2891; Zers. d. Benzilsäure **1** 543; Carbonsäure aus d. Semibenzol-Gruppe **1** 588; Umlager. ungesätt. — dech. ultraviolett. Licht; Darst. von Allo-Formen, Verbrenn.-Wärmen d. Stercoisom.; photochem. Anlager. von Essigsäure u. Alkohol **1** 637, 643; Umwandl. von Amino in Oxy-— dech. Schimmelpilze **1** 888; α -Phenyl-tricarballysäure **1** 908; photochem. B. aus Aldehyden bei Ggw. von Nitraten od. Nitriten **1** 1012; Modifikat. d. Darst. aus R. MgHlg u. CO_2 **1** 1046; Einführ. mehrerer Phthalsäure-Reste in aromat. Verbb. I. Verss. mit Diphenyl **1** 1075; II. Verss. mit Diphenyl-

Derivv. **1** 1091; III. Verss. mit Thianthren, Dimethyl-2.6-thianthren, Thiodiphenylamin u. *N*-Methyl-thiodiphenylamin **2** 1233; IV. Verss. mit Carbazol **2** 1249; Stilben-*o*-carbonsäuren **1** 1113; spektrochem. Verh. entspr. — d. Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Reihe **2** 1290; indirekte Anlager. von Alkoholen an ungesätt. — **2** 1432; Ersatz d. COOH -Gruppe dech. Chlor od. Brom **2** 1467; katalyt. Redukt. ungesätt. — **2** 1991; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{.Mg.J}$ **2** 2051; Carboxylier. aromat. Kohlenwasserstoffe mittels Dicyan **2** 2457; enzymat. CO_2 -Abspalt. **2** 2479; quantitat. Untersuchung. üb. B. d. Toluol-sulfonsäuren **2** 2504; vgl. dazu **3** 3179, 3556; δ -Phenyl- α -valeriansäure **2** 2594; vgl. auch **3** 2942; Lichtabsorpt. d. Allo- u. β -Zimtsäuren; opt. Ident. d. geschmolz. drei — **2** 2735; Umwandl. im Schmelzfluß u. in krystall. Form **3** 2739; Isomerie d. drei Allozimtsäuren **3** 2966; Tetrahydro-piperin u. -piperinsäure **3** 2942; S- u. N-halt. Derivv. d. Phthalsäure **3** 3027; Redukt. von Naphthalin- u. Naphthol-carbonsäuren **3** 3058; Umwandl. d. *cis*-Zimtsäuren **3** 3108, 3156; acyliert. Salicylsäuren **3** 3309; Thio-phosphate u. -phosphite **3** 3405; Analogie im Verh. von Phenol-arsin-, -sulfon- u. -carbonsäuren **3** 3450; Anhydroprod. d. Mandelsäure **3** 3485; β -Oxydat. d. Fettsäuren im tier. Organismus **3** 3576; spektrochem. Verh. d. — u. ihr. Derivv. **3** 3194; vgl. dazu **3** 3684; Konstitut. d. »Pirazolin-carbonsäuren« Buchners; Rk. ungesätt. — mit aliphat. Diazoverbb. **3** 3712; B. von Fumarsäure dech. Schimmelpilze **3** 3737.

ps-Säuren s. Pseudosäuren.

Safrol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Salicylaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

Salicylsäure, $C_7H_6O_3$.

Saligenin, $C_7H_8O_2$.

Salpetersäure, Einw. auf Halogen-derivv. von *o*-Alkyl-phenolen. II. Tribrom-*p*-xylol 1 176; Nitrat- u. Nitrit-Assimilat.: photochem. Redukt. 1 1009; katalyt. Redukt. d. Ester 2 1989; Einw.: auf *O*-Trimethyl-gallussäure u. der. Methylester 2 2115, 2786; auf Dihydro-anethol 2 2125; Brucin.—Rk. 2 2136; Rk. von Säurechloriden mit KNO_3 3 3333; katalyt. Redukt. zu NH_3 3 3452; Einw. auf Jod 3 3499.

Salpetrige Säure, Katalyt. Beschleunig. d.: Sandmeyerschen Reakt. dch. — 1 251; Nitrat- u. Nitrit-Assimilat.: photochem. B. aus Nitraten u. Redukt. zu NOH 1 1009; volumetr. Bestimm. von NH_2 -Gruppen mit — 2 1684; Einw. auf Aryl-3-brom-2-cumarone 2 1855; Kobalt-nitrite 2 1865; Einw. auf Asaron-säure 2 2293; Einw. von $AgNO_2$ auf aliph. Dihalogenverb. 2 2526.

Salze, Quantitat. Trenn. von —, Kohlehydraten u. Eiweißkörpern dch. Zentrifugier. 1 904; Verdräng. d. Metalle aus ihr. — dch. Wasserstoff. II. Verh. d. $CuSO_4$ 2 1755; III. Verh. d. $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ u. einig. Ni-Salze 3 3453.

Salzsäure (Chlorwasserstoff), Einfl. von H_2O u. — auf d. Löslichk. von Metallchloriden in Äther 2 1315; Wirk. bei d. Beckmannschen Umlager. von Oximen 2 1535; Erklär. d. Rk. zwisch. Chinon u. — 2 1700; Spalt. aliph. Sulfoxyde dch. alkoh. — 3 3584.

Sandmeyersche Reaktion, Verlauf 1 250.

Sauerstoff, Verss. üb. B. von Derivv. d. 1-wertig. —; Nichtexistenz freier Radikale $R.O$ — 2 2550; elektr. Synth. von H_2O_2 aus — + H_2 3 2957; spektrochem. Verh. —halt. Verb. 3 3190; vgl. dazu

3 3680; opt. Effekt —-halt. Substituent 3 3514.

Schiffsche Basen s. Anile.

Schimmelpilze, Umwandl. von Aminosäuren in Oxy Säuren dch. — 1 888; B. von Fumarsäure dch. — 3 3737.

Schleimsäure, $C_6H_{10}O_5$.

Schmelzpunkt, Therm. Anal. von Gemisch. d. Nitro-aniline: App. zur Bestimm. d. Erstarr.-Punkt. 1 704; — von Gemischen d. isomer. Toluol-sulfonsäurechloride 2 2506; Vergl. d. — d. Fettsäuren, ihr. α -Brom- u. α -Nitro-Derivv. 3 2894; Schmelz- u. Sublimat.-Kurven u. der. Bezieh. zum Mol.-Gew. von Krystallmolekülen: Verwend. d. Schmelzwärme zur Charakterisier. instabil. Formen 3 3621, 3626.

Schüttelrohr für katalyt. Redukt. 1 1015.

Schwefel, —-Derivv.: d. *o*-Kresols; Nomenklatur dies. Verb. 1 185; d. *p*-Kresols 1 413; Einw. von — u. S-halt. Verb. auf Hydrazin; B. aus d. Hydrazinsalz d. Hydrazin- N,N' -disulfinsäure u. aus $SOCl_2$ + Hydrazin 1 386, 390, 394; Einw. von — bzw. — u. Chlor auf V_2O_5 , VCl_4 , $VOCl_3$ 1 510; Einw. von — u. Brom auf V_2O_5 2 2534; neue Reihe aromat. —-Verb. (Ar.S.Hlg) 1 769; Einw. auf P_4S_3 u. P_4S_7 2 1230; Rk. mit gelb. Phosphor 2 1725; —-Gehalt d. käuf. Zinns 2 1714; B. von CO bei d. Anal. —-halt. Verb.: Entsteh. aus CO_2 + CS_2 bzw. H_2S , sowie aus CS_2 + Wasserdampf 2 1931; Rk. mit Mn 2 2668; —-halt. Derivv. d. Phthalsäure 3 3027; spektrochem. Verh. —-halt. Verb. 3 3190; vgl. dazu 3 3680; Addit. von — an d. Verb. $PCl_2(O.C_6H_5)$ 3 3414; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen d. —; Mol.-Oberflächen-Energie 3 3624. — Bromür, Einw. auf V_2O_5

- 2 2535. — Chlorid, Spektrochem. Verh. 3 3203. — Chlorür, Einw. auf V_2O_5 u. $VOCl_3$ 1 510, 517. — Dioxyd, B. aus Chlorsulfinsäureestern 1 320; Einw.: auf NH_3 1 379; auf Hydrazin 1 386; Verb. mit Triphenylmethyl 2 2558; Einw. auf J_2O_5 3 3498; s. a. schwefelige Säure. — Sesquioxyd, B. aus SO_3 u. Hydrazin 1 389, 394. — Trioxyd, Einw. von Hydrazin 1 388, 394.
- Schwefel-Farbstoffe s. Farbstoffe.
- Schwefelkohlenstoff, CS_2 .
- Schwefel-phosphor-verbindungen, I. Überf. von P_4S_3 in P_4S_7 u. P_4S_{10} ; Nicht-Existenz von P_4S_5 , Verss. zur Darst. ein. Hypersulfids; Konstitut. 2 1229; II. Synthth. mit gelb. Phosphor; Darst. von P_4S_7 u. P_4S_{10} 2 1725.
- Schwefelsäure, B. aus $CuSO_4 + H_2$ bei hoh. Temp. u. Drucken 2 1755; B. aus Dicyan u. schweflig. Säure 2 2475; Oxydat. zu Caroscher Säure dch. NiO_2 2 2567; Unterscheid. d. Persulfate von den Sulfaten mit Krystall-Wasserstoff-superoxyd; B. d. letzter. aus erster. 3 3593.
- Schwefelsäure-amid-nitramid, s. Nitro-sulfamid.
- Schwefelsäure-diamid, s. Sulfamid.
- Schwefelsäure-dichlorid, s. Sulfurylchlorid.
- Schwefelsäure-dihydrazid, s. Sulfohydrazid.
- Schwefelwasserstoff, Einw. auf Cu-Acetylür 1 213; B. aus Hydrazin u. Schwefel; Addit. von Hydrazin 1 388, 392; pyrogene Umsetztz. von CO_2 mit CS_2 u. —; Rk. mit CO ; Dissoziat. 2 1931, 1943; Einw. auf $TiCl_4$ 3 2911; Einw. von K_2S , SrS u. Na_2S auf Phosphorsulfide 3 3407.
- Schweflige Säure, B. aus Sulfenen bzw. bei Einw. tert. Basen auf Sulfonsäurechloride 1 198; B. von Sulfiten aus Salzen d. Hydrazin-*N,N'*-disulfinsäure 1 391; Einw.: auf Nitro-2-benzoldiazoniumsulfat 2 1416; auf Dicyan 2 2475; Einw. von — u. Sulfiten auf Farbstoffe verschied. Klassen 3 3172.
- Schwefligsäure-chlorid, s. Chlorsulfinsäure.
- Schwefligsäure-dichlorid, s. Thionylechlorid.
- Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$.
- Selbstentzündung, Bestimm. d. —Temp. organ. Stoffe 1 18.
- Selen, B. von P_4Se_3 2 1727; Rk. mit Mn 2 2667.
- Selensäure. — Dy-Salz, B., E., A. 2 1275.
- Semicarbazid*, CH_5ON_3 .
- * Beziffer.:

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ NH_2 & .NH. & CO. & NH_2 \end{matrix}$$
- Senföle, Addit. an Semicarbazide 2 1573.
- Serin, $C_3H_7O_3N$.
- Sesquiterpene s. Terpenverbindungen.
- Silber, Antikatalyt. Wirk. von paladiniert. — 1 1016. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316. — Oxyd, Löslichk. in Alkylendiamin-Lsgg. 3 3322.
- Silican, s. Siliciumwasserstoff, SiH_4 .
- Silicol, $SiH_3.OH$.
- Silicium, Verh. d. — im Hexaphenyl-[silico-äthan] 1 1179; Bestimm. in Zirkonverbb. 2 1754; Rk.: mit Mn 2 2668; mit $TiCl_4$ 3 2908. — Tetrachlorid, Darst. kolloidal. Kieselsäure aus — 2 1916; Umsetz. mit $R.MgHlg$ 2 2640; B. aus $TiCl_4 + Si$ 3 2908.
- Siliciumwasserstoff (Silican), Tetraalkyl-Derivv. 2 2640.
- Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$.

Spektrochemie, Spektroskop. Blut-Nachweis **1** 25; auf d. Massenwirk.-Gesetz fußende (spektrochem.) Analysenmethode binär. Verbb. **1** 268, 1184; vgl. dazu **1** 548; spektrochem. Verh. d. Zimtsäure, d. Cinnamylidenmalonsäure u. d. Cinnamylidenacetophenons, sowie ihr. Dimer. **1** 961; Lichtabsorpt. entspr. Äthan-, Äthylen- u. Acetylen-Derivv. **2** 1289; spektrochem. Verh. d. gelb. u. d. rot. Fluorenon, sowie d. Benzophenons **2** 1485; Verh. u. Zus. d. Gleichgew.-Acetessigesters« (Berichtig.) **2** 1771; Veränderlichk. d. Absorpt. organ. Ammoniumsalze **2** 1790, 1792, 1814; spektrograph. Studien in d. Phthalein-Gruppe **2** 1944; Verh. von Benzol-di- u. -tetrahydriden **2** 2314; Verh. von Anthranil u. Methyl-anthranil **2** 2411; vgl. dazu **2** 2418 Anm. 2; Absorpt.-Spektren von Triaryl-methylen u. -carbinol-Salzen **2** 2557; Absorpt.-Spektren. IV. Einfl. d. Lösungsmittel u. d. Verdünn. auf d. Gültigk. d. Beerschen Gesetz; »abnorm.« u. »norm.« Abweichungg. **3** 2819; — d. Nebenvalezen **3** 3188; spektrochem. Verh. d. Lsgg. von Salzen mono-, di- u. trialkyliert. Amine **3** 3290; spektrochem. Verh. d. Kohlenstoff-Achtringe **3** 3428; — d. Enole u. Enol-Derivv. **3** 3514; spektrochem. Verh. u. Konstitut. d. Acetessigesters **3** 3525; — ungesätt. Verbb.; Kritik d. Abhandl. von Eisenlohr **3** 3679.

Sperma, Forensisch. Nachweis **1** 21.

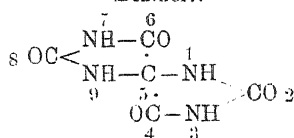
Spez. Gewicht, Quantitativ. Anal. von Gemengg. unt. Verwend. d. Differenzen im — (dch. Zentrifugier.) **1** 904; Abnahme d. — von Terpenen bei d. Redukt. **2** 2708 Anm. 1; — d. Äthylalkohols bei 25° **3** 2831.

Spez. Volumen, Verwend. d. — zur Charakterisier. instabil. Formen **3** 3626.

Spirocyclane, [Spiro-5.5-dihydantoin] **1** 285; Synth. d. Dioxo-2'.5'-[cyclo-propan-cyclo-pentan-spiran-1.1']-dicarbonsäure-3'.4' **1** 1018; Nomenklatur; Synth. d. Bis-carbostyryl- u. Bis-hydrindon-spirans **1** 1023.

[Spiro-5.5-dihydantoin]*,
 $C_5H_4O_4N_4$.

* Beziffer.:



Stahl, Metallograph. Prüf. **1** 17.

Stalagmometer mit automat.

Tropfenzähl-Apparat **1** 556 Anm.

Stannan, SnH_4 .

Stannyl, SnH_3 —.

Stannylen, SnH_2 <.

Statuten, Einführ. neuer — **1** 156; vgl. auch **1** 812, **2** 1981.

Stearinsäure, $C_{18}H_{38}O_2$.

Steinkohlen, Bestimm. d. Selbstentzünd.-Temp. **1** 21; neue Bestandteile d. — (Fluoren-hydride); Extrakt. mit Benzol, Destillat. unt. vermindert. Druck **2** 2486.

Stereochemie, Nicht-Vorlieg. von — bei d. (desmotrop.) Isatin-anilen-2 **1** 342, 346; Nomenklatur stereoisom. Zucker; Definit. von Epimerie u. Epimeren **1** 360; opt.-akt. Phosphin- u. Amin-oxyde **1** 356; vgl. auch **1** 631; Asymmetrie d. Systems Na_2bcd **1** 480; Umlager. d. stabil. Stereoisomer. in labile dch. ultraviolett. Licht. III. Verh. von ungesätt. Säuren u. von Ketoximen; Beziehgh. zwischen Konfiguratur. u. Auftret. flüss. Krystalle; Verseif. stereoisom. Ester; Konstitut. d. Malein- u. Cumarinsäure **1** 687, 667; Anwend. d. Phasenlehre auf stereoisom. Verbb. u. üb. d. Erkenn. von Racemkörpern **1** 676, **2** 1677; vgl. dageg. **1** 963, 995; Konfiguratur.

d. *i*-Rhodoseose 1 819; Stellungenwechsel bei Umsetztz. von raumisomer. Verbb. 1 873, 1160; B. stereoisomerer β -[Oxy-4-phenyl]- α -oxy-propionsäuren aus *l*-Tyrosin in d. pflanzl. u. tier. Zelle 1 894; opt. Spalt. von *asymm.* Bis-ammoniumverbb. 1 1057; Beckmannsche Umlager.: Einfl. d. Konfigur. d. Oxime, Entgegn. an Montagne 2 1207; Einfl. d. Konfigur. u. d. Basizität d. Oxime 2 1533; B., E., A. zweier Guanidinium-[kobalttrihydroxy-trinitrite] 2 1867; Auftret. von Spiegelbild-Isomeren bei Kobaltverbb.: I. Chloro-1- u. Bromo-1-ammin-2-*bis*-äthylendiaminkobaltisalze 2 1887; II. Dinitro-1,2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 2 2415; III. Chloro-1-nitro-2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3272; IV. Dichloro-1,2-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 3 3279; B. u. Konfigur. d. Aceto-halogen-glykosen 2 1899; stereoisom. Addit. Prodd. von Alkalimethylat an Nitro-7-stilben 2 2013; *cis*- u. *trans*-Nitro-7-stilben 2 2016; Oxydat. u. Konfigur. d. *allo*-Cinnamyliden-essigsäure 2 2389; Waldensche Umkehr. VII. *opt. akt.* Leucinsäure u. ihre Verwandl. in α -Brom-*i*-capronsäure 2 2684; — d. Platins: Dichloro-disulfamoplatoisalze 3 3115; Spiegelbild-Isomerie bei Chromverbb. I. Dichloro-1,2-*bis*-äthylendiamin-chromisalze 3 3132; spektrochem. Verh. stereoisom. Verbb. u. Einfl. d. Substituent. 3 3193; vgl. dazu 3 3683; — u. Regelmäßigkk. in d. Substitut. d. Benzolkerns; Bemerkk. geg. »ster. Hinder.« u. Obermillers Hypothese d. »Platzversperr.« 3 3558.

Sterilisation von Lsgg. dch. Zentrifugier. 1 906.

Sterische Hinderung s. Stereochemie.

Stibin, SbH_3 .

Stibinsäure, $\text{H}_3\text{SbO}_2 (= \text{H}_3\text{SbO.OH})$.

Stickstoff, B. aus Hydrazin u. Schwefel 1 388, 392; Asymmetrie d. Systems Na_2bcd 1 480; B. bei d. Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Na-Nitro-alkane 1 498; »Kryptovalenzen« d. — 1 601; *asymm.* — Atom. XXXXII. Einfl. d. Mediums u. d. Licht. auf d. Zerfallsgeschwindigkeit. *quart.* Ammoniumsalze 2 1406; XXXXIII. Kryoskop. Verh. *quart.* aromat. Ammoniumsalze in Bromoform u. kryoskop. Mess. ein. Zerfallsgeschwindigkeit. 3 3072; volumetr. Bestimm. von NH_2 -Gruppen mittels N_2O_3 (Nachtrag) 2 1684; Rk. mit Tantal, Verh. geg. Wolfram 2 2402; elektrochem. Synth. d. Blausäure aus —, C u. H bzw. aus Acetylen u. — 2 2475; 4- u. 6-gliedrig. —ketten; Darst. von Diazohydraziden aus Diazotetrazol; B. von — aus Diazotetrazol-aminoguanidin u. ander. Tetrazenen 3 2946; spektrochem. Verh. d. Derivv. d. 3-wertig. — 3 3189; vgl. dazu 3 3680; Annahme von 5-wertig. in aliph. Diazoverbb. u. d. Stickstoffwasserstoffsäure 2 2522, 3 3336; Stereochemie d. —, s. a. Stereochemie. — Dioxyd, Einw. auf Triphenylmethyl 1 1171; Anlager. an Metalle, katalyt. Redukt. 2 1984, 1988. — Oxyd, Einw. auf Triphenylmethyl u. Rückbild. aus d. Triphenylnitroso-methan 1 1170; Einw. auf Fe- u. Cu-Salze 2 1423; katalyt. Redukt. 2 1988; Abspalt. aus *gem.*-Nitro-brom-verbb. 3 3493. — Oxydul, Konstitut. 2 2524. — Trioxyd s. Salpetrige Säure.

Stickstoffwasserstoffsäure, Einw. von Ag-Azid auf Pivalophendichlorid 2 1202; Konstitut., Verh., Einw. von R.MgHlg auf Azide 2 2524, 3 3336.

Stilbazolin, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}$.

Stilben, $C_{14}H_{12}$.
 Strontium. Atomgew. (Thorpe u. Francis) 1 2.
 Strychnin, $C_{21}H_{23}O_2N_2$.
 Strychnos-Alkaloide s. Alkaloide.
 Styphninsäure, $C_6H_3O_8N_3$.
 Styrol, C_8H_8 .
 Styryl-Radikal,
 $C_6H_7(=C_6H_5.CH:CH.)$.
 Suberan, C_7H_{14} .
 Suberon, $C_7H_{12}O$.
 Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$.
 Succinyl-bernsteinsäure,
 $C_8H_8O_6$.
 Sulfamid (Schwefelsäure-dia-
 mid), Nitrier.; Verb. mit HNO_3 1
 395; B. aus Amino-sulfonsäure-me-
 thylester 1 399.
 Sulfaminsäure, $NH_2.SO_2.OH$. —
 Stereoisom. Dichloro-disulfamino-
 platosalze, ein Beitr. zur Umlager-
 fähigk. d. —; Einw. auf K_2PtCl_4
 3 3115.
 Sulfammonium, B., chem. Natur 1
 387.
 Sulfanilsäure, $C_6H_7O_3NS$.
 Sulfate s. Schwefelsäure.
 Sulfen, CH_3O_2S .
 Sulfene ($R.CH:SO_2$), Definit., Verss.
 zur Darst. 1 198.
 Sulfhydryl-Gruppe, SH .
 Sulfide, Einw. von Halogenen; B. von
 Verbb. Ar.S.Hlg 1 769; spektro-
 chem. Verh. 3 3202.
 Sulfoniumverbindungen s. Sul-
 foniumverbindungen.
 Sulfinsäuren, Amino-sulfinsäure u.
 Imino-disulfinsäure 1 380; Hydra-
 zin- N,N' -disulfinsäure 1 386; Diazo-
 niumsulfinate 2 1415; Umsetz. mit
 Halogenalkyl-phthalimiden 3 3629.
 Sulfogruppe, SO_3H .
 Sulfohydrazid (Schwefelsäure-
 dihydrazid), B., E., A. von Salzen
 1 399.
 Sulfohydrazinium, B., E., Zers.,
 Auffass. als kolloid. Lsg. von Schwe-
 fel in Hydrazin 1 387.

Sulfomonopersäure (Carosche
 Säure) (H_2SO_5), B. aus H_2SO_4 u.
 NiO_2 2 2567; B. aus Hyperschwef-
 felsäure u. Umwandl. in Sulfate mit
 Krystall-Wasserstoffhyperoxyd 3
 3594.
 Sulfon-chinone ($O:Ar:SO_2$), *polym.*
 Methyl-2-brom-6-[benzo-sulfonchi-
 non-1.4] 1 185; *polym.* Methyl-4-
 brom-6-[benzo-sulfonchinon-1.2] 1
 419.
 Sulfone, Unterscheid. von Sulfoxyden
 mittels HBr 1 757; Amino- — u.
 verwandte Verbb. 3 3628.
 Sulfoniumverbindungen, Derivv.
 d. Diamino-1.3-phenazthioniums 3
 3011.
 Sulfonsäuren s. Säuren.
 Sulfoxyde, Isom. Di- — d. Thian-
 threns; Unterscheid. von d. Sulfonen
 dch. HBr 1 756; intramol. Umlage-
 rung. aliphat. —; Spalt. dch. alkoh.
 HCl u. Acetanhydrid 3 3583.
 Sulfoxylsäure, H_2SO_2 .
 Sulfurylchlorid, Einw. von Hy-
 drazin 1 388, 399; Verwend. zum
 Chlorier. von α -Naphthol 2 1337;
 Einw. auf Brenzcatechin 2 2182.
 Super- s. Hyper-.
 Sylvan, C_5H_6O .

T.

Talit, $C_6H_{14}O_6$.
 Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$.
 Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.
 Talose, $C_6H_{12}O_6$.
 Tanacetone, $C_{10}H_{16}$.
 Tannin, Reinig. u. Anal. verschied.
 —; Bemerkk. geg. Iljin 3 2904;
 Erwider.; Hygroskopizität 3 3318.
 Tannophore Gruppen, Einfl. d.
 — auf d. Fällbark. von Gerbstoff.
 dch. Gelatine 1 839.
 Tantal, Absorpt. von Wasserstoff u.
 Stickstoff bei verschied. Temp. 2
 2394, 2402.
 Tarkonin, $C_{11}H_9O_3N$.

Taurin, $C_2H_7O_3NS$.

Tautomerie u. Desmotropie, Auffass. d. *i*-Oxazolone als Oxy-*i*-oxazole; Azo-4-Derivv. 1 239; Umwandl. d. [Arylazo-*i*-oxazolone] in Azopyrazolone 1 467; Desmotropie-Erscheinungg.: bei Isatin-Anilen u. Amidinen 1 338, 810; bei Indigrotanilen 1 346; Erkenn. d. »tautomer.« Prodd. aus Dialkyl-2.4-thiosemicarbaziden u. $COCl_2$ als isomer; Vork. von — zwisch. Thio-urazolen u. Endoxy-[dihydro-triazol]-thiolen 1 560; vgl. 2 1573; Bemerkk. zu Kruyts Auffass. d. — als dynam. Isomerie; Kritik d. Bezeichnungg. »—«, »Desmotropie«, »Allelotropie« usw. 1 829; vgl. dazu 2 2003; Isomerie u. Desmotropie beim Diphenyl-2 6-oxo-4-*cyclo*-hexen-2-carbonsäureester-1 u. Hagemannschen Ester 1 975; Studien üb. —. IV. Desmotropie beim Acetessigester; Darst. d. rein. Keto- u. Enol-Form; Verlauf d. $FeCl_3$ -Rk. bei tief. Temp.: Anal. von Keto-Enol-Gemisch. dch. Bestimm. d. Brechungsexponent. 1 1138; V. Enolformen d. [Benzoyl-essigsäure]-methylesters u. Acetyl-acetons 2 2767; VI. Colorimetr. Methode zur quantitat. Bestimm. von Enolen in allelotrop. Gemischen (mit $FeCl_3$) 2 2772; Nitroso-naphthole od. Chinon-oxime 2 1327; Isolier. ein. Enol-dibromids; Verlauf d. Bromier. von Acetophenon u. ähnl. Ketonen 2 1552; Einfl. d. Solvenzien auf d. Keto-Enol-Gleichgew. beim Oxalbernstein-, Formyl-phenyl-essig- u. Formyl-malonester 2 1565; Keto-Enol-Gleichgew. d. Acetessigesters; spektrochem. Anal. ders. (Berichtig.) 2 1771; Desmotropie d. verschiedenfarbig. Modifikatt. von *o*-Chinonen 2 2172; vgl. dazu 2 2632; Keto-Enol—. III. — d. Acetessigesters; Anal. d. Gemische nach d. Titrat.-Methode (mit Brom) 2 2718; IV.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXIV.

$FeCl_3$ -Rk. d. Enole 2 2725; V. Desmotropie d. [Benzoyl-essigsäure]-methylesters 2 2729; Spektrochemie d. Enole u. Enol-Derivv. 3 3514; spektrochem. Verb. u. Konstitut. d. Acetessigesters; Bestimm. d. Enole nach K. H. Meyer 3 3525, 3537. Tellur, Atomgew. (Marekwald u. Foizik) 1 3; elektr. B. von schwarz. — in CS_2 ; Entsteh. von CTe_2 2 1832; Rk. mit Mn 2 2667. — Tetrachlorid, Verb. geg. Äther 2 1316; Rk. mit R. $MgHCl_2$ 2 2289.

Telluroniumverbindungen.

Darst. aromat. — mit gleich. Arylen 2 2287.

Terephthalsäure, $C_8H_6O_4$.

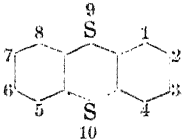
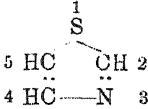
Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$.

Terpen, $C_{10}H_{18}$.

Terpentinöl, Pyrochem. Darst. von Isopren aus — 2 2213.

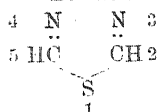
Terpenverbindungen, Perilla-aldehyd, -alkohol u. -säure 1 52; Ident. d. Alkohols $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergras-Öl mit Perilla-alkohol 1 460; »falsch. Campheröl«; Vork. von Myrtenal u. *d*-Perilla-aldehyd in d. Natur 1 815; *o*-Menthon-5 1 466; hydroaromat. Verbb.: Carbonsäure d. Semibenzol-Gruppe 1 588; Chlorderivv. von hydroaromat. Ketonen u. Semibenzolen 1 788; Kohlenwasserstoff C_9H_{12} d. Semibenzol-Reihe 2 1595; katalyt. Redukt. von *d*-Pulegon u. Citral 1 669; Totalsynth. ein. Äthyl-apocampfersäure 1 858; Oxydat. d. Camphens 1 863; Enolisier. d. Citrals, Darst. von *i*-Geraniol 1 991; Totalsynth. d. Pinophansäure; Konstitut. d. Ketopinsäure u. Tricyclensäure 2 1536; katalyt. Redukt. 2 1993; Ident. d. aliphat. Terpens aus Hopfenöl mit Myrcen; Methylester von Dicarbonsäuren; Darst. von *i*-Bornylformiat 2 2009; Darst. von Isopren aus — 2 2212; Dihydro-

250

- terpenylamin 2 2560; Abbau u. Konstitut. d. Nerols 2 2590; Konstitut. d. Methyl-menthatriens u. Trimethyl-*cyclo* heptatriens aus Carvon bzw. Eucarvon u. $\text{CH}_3\text{.MgJ}$; Abnahme d. spez. Gew. von Terpenen bei d. Redukt. 2 2702, 2708 Anm. 1: katalyt. Redukt. d. α -p-Tolyl-i-propylalkohols zu Menthan 2 2782; katalyt. Isomerisat. d. α -Pinen 2 2782; Prodd. d. trocken. Destillat. von pinsaur. Ca 3 3208; Konstitut. d. Xanthotoxins u. seine Beziehh. zum Bergapten 3 3325; vgl. auch 3 3717; katalyt. Redukt. d. Menthons, Carvons u. Pulegons 3 3461; Konstitut. d. akt. Caryophyllene u. der. Abbau zu *monocycl.* Derivv.: Verh. von Caryophyllen u. Humulen geg. Ozon 3 3657, 3678 Anm. 2; s. a. Ätherische Öle.
- Terpenylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$.
- Terpinen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.
- Terpinolen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.
- Tetraalkyl-silicane, B., E., A., Vergl. mit d. Methan-Derivv. 2 2640, 2651.
- Tetrakis-äthylendiamin-diaquo-tetrol-dikobalti-kobaltosalze, Einw. von $(\text{NH}_4)\text{Br}$ auf d. Sulfat 2 1893.
- [Tetramethylen-1.3-disulfid], $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$.
- Tetramsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.
- Tetraphosphor-dekasulfid, B. aus P_4S_3 u. P_4S_7 , E., A. 2 1230; Synth. aus gelb. Phosphor + Schwefel, E., A. 2 1726.
- Tetraphosphor-heptasulfid, B. aus P_4S_3 , E., A., Überf. in P_4S_{10} 2 1229; Synth. aus gelb. Phosphor + Schwefel, E., A. 2 1725; Einw. von Na_2S 3 3406, 3410.
- Tetraphosphor-pentasulfid, Verss. zur Darst., Nicht-Existenz 2 1232.
- Tetraphosphor-triselenid, B., E. 2 1727.
- Tetraphosphor-trisulfid, Reinig.; Überf. in P_4S_7 u. P_4S_{10} 2 1229; Nicht-Bild. aus gelb. Phosphor + Schwefel 2 1726; Einw. von Na_2S 3 3406, 3411.
- Tetrathio-phosphorsäure, Geschichtl.; B., E., A. von Salzen 3 3405.
- Tetrazen, N_4H_4 (α -Verb. = NH:N.NH.NH_2 , β -Verb. = $\text{H}_2\text{N.N:N.NH}_2$).
- Tetrazene, Synth. aus Diazotetrazol 3 2946.
- Tetrazin, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$.
- Tetrazol, CH_2N_4 .
- Tetrolaldehyd, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$.
- Tetronsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$.
- Theobromin, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$.
- Thermochemie, Verbrenn.-Wärmen stereoisomer. ungesätt. Säuren 1 639; therm. Anal. von Gemisch. d. Nitro-aniline 1 704; therm. Bild. von Manganaten (IV.) 1 777; thermochem. Untersuch. IV. Diazo- u. Azoverbb.; Diazoniumbasen u. *n*-Diazotate: Kuppl. d. Benzoldiazoniumchlorids mit β -Naphthol 2 2429; V. Diazotier. d. *o*- u. *p*-Toluidins, β -Naphthylamins, Benzidins u. Dianisidins; Kuppel. mit β -Naphthol 2 2437, 2443.
- Thianthren*, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$.
- * Beziffer:
- 
- Thiazin, $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$.
- Thiazol**, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$.
- ** Beziffer:
- 
- Thienyl-Radikal, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$.
- Thio-allantoin, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$.
- Thio-carbanilid, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$.
- Thio-chindolin, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{NS}$.

Thio-diazol*, $C_2H_2N_2S$.

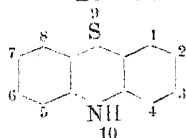
* Beziffer.:



Thio-diazolon, $C_2H_2O_2N_2S$.

Thio-diphenylamin**, $C_{12}H_9NS$.

** Beziffer.:

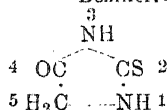


Thio-glykolsäure, $C_2H_4O_2S$.

Thio-harnstoff, CH_4N_2S .

Thio-hydantoin***, $C_3H_4ON_2S$.

*** Beziffer.:



Thio-indigo, $C_{16}H_8O_2S_2$.

Thioindigo-Scharlach,

$C_{16}H_8O_2NS$.

Thio-indol, C_8H_6S (= Thio-naphthen, s. d.).

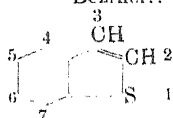
Thio-indirubin, $C_{16}H_8O_2S_2$.

Thio-indoxyl, C_8H_6OS .

Thio-kresol, C_7H_6S .

Thio-naphthen****, C_8H_6S .

**** Beziffer.:



Thio-naphthon, C_8H_6OS .

Thio-naphthylamin, $C_{20}H_{13}NS$.

Thionium-chinone ($O:Ar:S \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$),

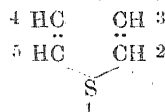
Methyl-2-nitro-6- u. -brom-6-[dime-
thylthionium-4-benzochinon-1.4] 1
196.

Thionylchlorid, Einw. auf Diäthyl-
sulfid u. Alkohole 1 320; Einw.:
von NH_3 1 381; von Hydrazin 1 387.

Thionyl-imid, Nicht-Bild. aus NH_3
+ SO_2 1 383.

Thiophen****, C_4H_4S .

**** Beziffer.:



Thio-phenol, C_6H_6S .

Thio-phenole s. Mercaptane.

Thiophosphorsäure-diamid, B.,
E., Phenylester 3 3414.

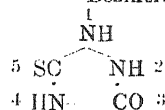
Thio-phthalanil, $C_{14}H_9ONS$.

Thio-semicarbazid, CH_5N_3S .

Thio-triazolon, $C_2H_3N_3S$.

Thio-nrazol*****, $C_2H_3ON_3S$.

***** Beziffer.:



Thio-xanthon, $C_{13}H_8OS$.

Thorianit, Verhält. von Ra:U im
— 1 773.

Thorium-Dioxyd, Katalyt. Wirkk.
2 2001.

Threose, $C_4H_8O_4$.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$.

Tinte, Forensisch. Nachweis ver-
schied. — -Sorten 1 28.

Titan, IV. Darst. u. B. aus $TiCl_4$,
 $TiCl_3$ u. $TiCl_2$; Halogenderivv.:

Formiate d. 3-wertig. — 3 2906. —

Dichlorid, B. aus $TiCl_3$, E., A.,

Nachweis, Darst. von Titan aus —;

Nicht-Bild. aus $TiCl_4 + H_2S$ (Be-

richtig.) 3 2908. — Dioxyd, Auf-

fass. von Rutil, Anatas u. Brookit

als trimorph. — 2 2734. — Di-

sulfid, B. aus $TiCl_4 + H_2S$; Nicht-

Bild. von $TiSOCl$ (Berichtig.) 3 2912.

— Tetrachlorid, Darst. von Ti-

tan aus —; Redukt. zu $TiCl_3$; Rk.

mit Si, Ti u. H_2S : B. aus $TiCl_3$

u. $TiCl_2$; Verh. geg. Al, Sb, As,

Sn, Na u. Zn; Elektrolyse in CHN

3 2906. — Trichlorid, Einw.

auf Anilin-Schwarz u. dess. Zwi-

schsenstufen; Bemerkk. geg. Green

u. Woodhead 2 2163; Erwid. 250*

Untersalpetrige Säure, B. in belichtet. Nitrilsgg. bzw. aus Hydroxamsäuren 1 1011.
 Uracil, $C_4H_4O_2N_2$.
 Uramino-Gruppe, $CH_3ON_2(=NH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$.
 Uramil, $C_4H_5O_3N_3$.
 Uran, Ra- (u. Ionium-)Gehalt einig. — Erze; Bestimm. d. Verhältn. Ra : U 1 771; frakt. Adsorpt. von — u. Uran-X-Lsgg. dch. kolloid. Kieselsäure 2 2334, 2337.
 Uranyl-arseniat, Bestimm. d. Arsens als — 2 2385.
 Urazol, $C_2H_3O_2N_3$.
 Ureido-Gruppe, $CH_3ON_2(=NH_2 \cdot CO \cdot NH_2)$.
 Urethan s. CH_3O_2N , Amino-ameisensäure, Äthylester d. —.
 Uridin, $C_9H_{12}O_6N_2$.
 Uridin-nucleotid, $C_9H_{13}O_9N_2P$.
 Urin s. Harn.
 Urkunden-Fälschung, Forensisch. Nachweis 1 28.

V.

Vakuum, Katalyt. Redukt. im — 2 2779.
 Vakuum-Destillation s. Destillation.
 Valenz, Deut. d. Chromoisomerie von Acridin-, Pyridin- u. Chinolin-Salzen als — Isomerie 2 1783; valenzisom. Ammoniumsalze 3 3290; Spektrochemie d. Nebenvalenzen 3 3188, 3517, 3679.
 Valeraldehyd, $C_5H_{10}O$.
 Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$.
 Valeron, $C_9H_{18}O$.
 Valeryl-Gruppe, C_5H_9O ($= C_4H_9 \cdot CO \cdot$).
 Valin, $C_5H_{11}O_2N$.
 Vanadin, Atomgew. (Prandtl u. Bleyer) 1 3; Fluorier. u. Chlorier.; B., E., A. von Chloriden, Verh. ders. geg. HF u. CO_2 1 506; Bromide d. — 2 2534; —-fluoride 2 2539. —

Dichlorid, B., E., A., Einw. von CO_2 1 519. — Oxybromid, B., E., A. 2 2537. — Oxychlorid, B., E., A. 1 518. — Oxydibromid, B., E., A., Umwandl. in VOBr 2 2535; Einw. von HF 2 2546. — Oxydifluorid, B., E., A. 2 2546. — Oxytrichlorid, Bildd., E., A., Einw. von S u. S_2Cl_2 1 509, 516; Einw. von HF 2 2546. — Oxytrifluorid, B., E., A. 2 2546. — Pentafluorid, B., E., A. 2 2548. — Pentaoxyd, Einw. von Cl, S + Cl u. S 1 509; Einw. von S u. Br 2 2535; Einw. von CaF_2 ; kristallograph. Untersuch. (Steinmetz) 2 2582. — Tetrachlorid, Darst., E., A., Einw.: von S 1 513; von HF 2 2544. — Tetrafluorid, B., E., A., Dissoziat. 2 2544. — Tribromid, B., E., A. 2 2538. — Trichlorid, Einw. von Chlor; Darst., E., A., Dissoziat., Einw.: von CO_2 1 514; von HF 2 2540. — Trifluorid, B., E., A., Addit. von O 2 2540, 2547. — Trisulfid, Einw. von Cl 1 515.
 Vanillin, $C_8H_8O_2$.
 Veratrol, $C_8H_{10}O_2$.
 Verbindung $N_4H_{12}S_5O_{10}$ (aus NH_4 -Aminosulfat) (von Divers u. Oganowa), Konstitnt. 1 382.
 Vinyl-Rest, $C_2H_3(=CH_2 \cdot CH \cdot)$.
 Violanthron, $C_{30}H_{16}O_2$.
 Visko-stagonometer, Beschreib., Verwend. 1 556 Anm.
 Vorlesungsversuche, Veranschaulich. d.: reduzier. Eigg. d. Cellulose dch. Küpenfarbstoffe 2 1313; elektrochem. Synth. d. Blausäure 2 2475; Gär. d. Brenztraubensäure u. Oxal-essigsäure 2 2477; Geschwindigk. d. Enolisat. d. Acetessigesters u. $FeCl_3$ -Rk. dess. 2 2725; Abhängigk. d. magnet. Eigg. von d. Temp. 3 2832.
 Vorträge, Neuere Fortschritte d. forensisch. Chemie 1 5.

W.

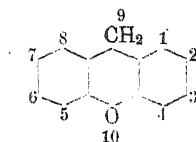
Wachs, Nachweis klein. Mengen 1 16.
 Wärme s. Thermochemie.
 Waldensche Umkehrung s. Optische Aktivität.
 Wasser, Spektrochem. Verb. d. Jods in — u. verd. Alkohol 3 2820; Bestimm. im absol. Alkohol 3 2883; H_2O_2 als Zwischenstufe d. —-Bild. aus Knallgas 3 2957; Zers. von Harnstoff dech. — 3 3479; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
 Wasserstoff, Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf $CO +$ — u. $CO_2 +$ — 1 312; Aktivier. dech. palladierte Metalle 1 1014; Verdräng. d. Metalle aus ihr. Salzen dech. — bei hoh. Temp. u. Drucken. II. Verb. d. $CuSO_4$ 2 1755; III. Verb. d. $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Ni(SO_4)$, $Ni(NO_3)_2$, $Ni(O.COCH_3)_2$ u. $NiCl_2$ 3 3452; pyrochem. B. aus $CO_2 + H_2S$ 2 1932; katalyt. Anlager. u. Abspalt.: (Vortrag) 2 1984, 3 3180; (Verh. cycl. Kohlenwasserstoffe) 3 3121; gewichtsanalyt. Bestimm. akt. — in organ. Verb. (mit C_2H_5MgJ) 2 2048; Eliminierbark. von OCH_3 -Gruppen aus Phenoläthern dech. naszier. — 2 2134; —-Absorpt. d. Tantals u. Wolframs bei versch. Temp. 2 2394; elektrochem. Synth. d. Blausäure aus C, — u. N 2 2475; elektr. Synth. von H_2O_2 aus — + O_2 3 2957; Einw. auf K_3Bi , B. von H_3Bi 3 3271; B. bei Einw. von Na_2S auf P_4S_3 3 3411; s. a. Reduktion.
 Wasserstoff-hyperoxyd (Hydroperoxyd), Nachweis von Blut mit — 1 23; Einw. auf Morphin u. Kodein 1 105; Katalyse dech. Chromsäure; Erwider. an Spitalsky 1 147; Nicht-Bild. aus $NiO_2 + H_2SO_4$, Bemerkk. geg. Tanatar; B. aus $KMnO_4$ bei Ggw. von Nickelcyan-

wasserstoffsäure 2 2566; Synth. von hochproz. — mittels d. still. elektr. Entlad.: — als Zwischenstufe d. H_2O -Bild. aus Knallgas; Zers. dech. Ozon, Auffass. als Redukt.-Prod. d. O_2 3 2956; Unterscheid. echt. Peroxysalze von Salzen mit Krystall—; B. von —-haltig. Carbonaten aus Percarbonaten 3 3589; Konstitut. d. Einw.-Prodd. von CO_2 auf Na_2O_2 u. $NaHO_2$; B. von $NaHO_2$ dech. Einw. von Na_2O_2 auf Alkohol u. von $NaOC_2H_5$ auf H_2O_2 3 3596.
 Wein, Vork. von Tyrosol im — 1 146.
 Weinsäure, $C_4H_6O_6$.
 Widerstandsofen, Elektr. Wolfram— 2 1717.
 Wismut, Rk. mit Mn 2 2665, 3 2834; Bismutide u. intermetall. Verb. B., E., A. von Na_3Bi , K_3Bi u. H_3Bi 3 3266.
 Wismutwasserstoff, B., E., A. 3 3271.
 Wolfram, Elektr. —-Widerstandsofen 2 1717; H_2 -Absorpt. bei versch. Temp.; Verh. geg. N_2 2 2401.

X.

Xanthen*, $C_{13}H_{10}O$.

* Beziffer.:



Xanthenol, $C_{13}H_{10}O_2$.
 Xanthin, $C_8H_4O_2N_4$.
 Xanthogensäure, CH_2OS_2 .
 Xanthon, $C_{13}H_8O_2$.
 Xanthotoxin, $C_{12}H_8O_4$.
 Xanthotoxinsäure, $C_{12}H_{10}O_5$.
 Xanthoxylon, $C_{10}H_{16}$.
 Xanthoxylum aubertia, Äther. Öle aus — u. Xanthoxylum alatum 3 2885.
 Xanthydrol, $C_{13}H_{10}O_2$.
 Xanthylumhydroxyd, $C_{13}H_{10}O_2$.

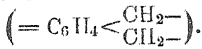
Xenon, Atomgew. (Watson) 1 5.

Xylidin, $C_8H_{11}N$.

Xylol, C_8H_{10} .

Xylose, $C_5H_{10}O_5$.

Xylylen-Rest, C_8H_8



Xylyl-Rest, $C_8H_9[(CH_3)_2C_6H_3-]$.

Z.

Zentrifugieren, Quantitat. Anal. von Gemeng. unter Verwend. d. Differenzen im spez. Gew. (dch. —) 1 904; Veränder. d. Erdöls dch. — 2 1676.

Zimtaldehyd, C_9H_8O .

Zimtalkohol, $C_9H_{10}O$.

Zimtsäure, $C_9H_8O_2$.

Zink, Trenn. von Cu mittels Acetylen 1 219; antikatalyt. Wirk. von palladiniert. — 1 1016; Reakt.-Fähigk. von Halogen-methanen, Säurechloriden u. Imidechloriden mit — 2 1640; Löslichk. in Äthylendiamin-Lsgg. bei Ggw. von O 3 3323; katalyt. Redukt. von Aceton bei Ggw. von

—-Staub 3 3460. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316. — Hydroxyd, Löslichk. in Alkylendiamin-Lsgg. 3 3322.

Zinn, Mikrochem. Bestimm. 1 14; Trenn. von Cu dch. Acetylen 1 220; antikatalyt. Wirk. von palladiniert. — 1 1016; Alkylverbb. d. Stannoreihe (I.) 2 1269; Destillat. im Vakuum; S-Gehalt d. käufli. —; Empfindlichk. geg. H_2S 2 1711; vgl. auch 2 1717; Einw. auf Jodessig- u. o-Jod-benzoesäureester 2 2328; —-Verbb. von Oxy-ketonen u. -chinonen 2 2653; Verbb. mit Na 3 3269. — Chlorid, Verh. geg. Äther 2 1316. — Chlorür, Rk. mit $C_2H_5.MgBr$ 2 1273.

Zirkon, Verh. von ZrO_2 geg. HF ; A. von — u. —-verbb.; Flüchtigk. beim Abrauch. mit HF u. H_2SO_4 ; Bestimm. von Si bzw. SiO_2 neb. — 2 1753.

Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Zuckerarten vgl. Kohlehydrate.

Formelregister.

Erläuterung der Anordnung der Formeln

(Näheres s. diese Berichte 31, 3381 [1898]).

I. »Chemisches Alphabet«. Die mit dem C verbundenen, anderen, häufiger vorkommenden Elemente werden in der Bruttoformel nach der Reihenfolge:

H, O, N; Cl, Br, J, F; S, P,

aufgeführt; sämtliche übrigen Elemente reihen sich daran in der alphabetischen Folge ihrer Symbole:

Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, He, Hg, In, Ir, K, Kr, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ne, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Ra, Rb, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, Tu, U, V, W, X, Y, Yb, Zn, Zr.

II. Die Anordnung der Formeln im Register richtet sich:

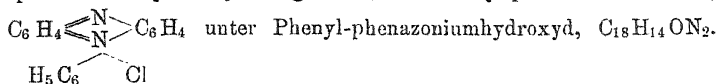
- a) in erster Linie nach der Zahl der Kohlenstoffatome;
- b) in zweiter Linie nach der Anzahl der neben C im Molekül vorkommenden anderen Elemente;
- c) in dritter Linie nach der Art der neben C im Molekül vorhandenen Elemente im Sinne des sub I gegebenen chemischen Alphabets;
- d) in vierter Linie nach der Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elementes, das in der Verbindung außer C vorkommt.

Bei der Einreihung der einzelnen Verbindungen in das Formelregister ist der Grundsatz befolgt worden, daß jede Verbindung unter ihrer eigenen Formel registriert wird. Ausnahmen sind (vgl. B. 43, 3715 [1910]) nur in folgenden Fällen gemacht worden:

1. Methyl- und Äthyl-, sowie Methyl-äthyl-ester von Säuren (Amidsäuren usw.) sind unter der Formel der betreffenden Stammsubstanz aufgeführt. Man findet deshalb z. B. unter Malonsäure, $C_3H_4O_4$, gleichzeitig auch die Angaben über Malonsäure-methyl-, -dimethyl-, -äthyl-, -diäthyl- und -methyl-äthyl-ester; dagegen ist z. B. der Malonsäure-methyl-propyl-ester unter der eigenen Formel ($C_7H_{12}O_4$) zu suchen. — Die »Ester von Orthosäuren« sind als Äther von Polyalkoholen angesehen und deshalb, wie alle Verbindungen dieser Art, unter der eigenen Formel aufgeführt worden, z. B. der »Orthoameisensäure-triäthylester«, $CH(OCH_2CH_3)_3$, unter $C_7H_{16}O_3$.

2. Salze organischer Säuren mit Metallen oder anorganischen Basen (wie Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin) sind bei der betreffenden Säure, Salze primärer, sekundärer und tertiärer organischer Basen mit anorganischen Säuren bei der betreffenden Base zu suchen. Salze aus organischen Basen und organischen Säuren finden sich meist bei beiden Komponenten erwähnt; Salze, die nur zur Charakterisierung neuer Basen bzw. Säuren dargestellt werden, z. B. Pikrate und Oxalate, resp. Anilin- und Pyridinsalze, sind nur bei dem neuen Bestandteil aufgeführt.

3. Salze quartärer Ammoniumbasen sind unter der Formel des entsprechenden Hydroxyds registriert, z. B. Phenyl-phenazoniumchlorid,



Ebenso sind die Diazoniumsalze unter der empirischen Formel der Diazoniumhydroxyde und Salze metallorganischer Radikale unter den entsprechenden Hydroxyden (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3$ unter $\text{C}_6\text{H}_5\text{OHg}$) zu suchen.

4. Metallderivate organischer Verbindungen wurden nur dann unter der eigenen Formel gebracht, wenn das Metall bzw. Metalloid sicher an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, $\text{Ag} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{Ag}$,

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CH} \cdot \text{K}$ u. dgl. Die Metallderivate des Acetessigesters, Malonesters, Acetylacetons usw. findet man dagegen bei diesen Verbindungen selbst.

5. Gut definierte Doppel- oder Molekularverbindungen von einfacher Zusammensetzung sind unter der eigenen Formel registriert, z. B. die Chinhydrone; komplizierte Stoffe dieser Art, wie die Verbindung aus 2 Benzochinon + 3 Hydrochinon, findet man dagegen unter den Formeln ihrer Komponenten. Ebenso wurden durch Addition entstandene Salze, wie z. B. das »Benzophenon-Nitrat«, nur unter der Formel der organischen Komponente aufgeführt, während verwandte Verbindungen, für welche die Auffassung als Oxonium- bzw. Sulfoniumsalze sicheres begründet erscheint, beispielsweise die Dimethylpyroniumsalze, unter den Formeln der betreffenden quartären Hydroxyde Aufnahme fanden.

 Verzeichnis der Abkürzungen s. S. 3812.

C₁-Gruppe.

CH₂ Methylen, Verss. zur pyrochem. Darst. von —-Derivv. 2 2194; B. von —-Derivv. aus Abkömml. d. Diazomethans bzw. *N,N'*-Methylenhydrazins; Polymerisat., Umlagerung., Zerfall, Redukt. 2 2200.

CH₄ Methan (Sumpfgas, Grubengas), Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf — + CO 1 315; B. bei Einw. von $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ auf Dialkyl-nitrosamine 1 901; katalyt. B. aus CO u. CO₂ 2 1989.

- CO** Kohlenoxyd (Carbonyl), Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf $— + H_2$ u. $— + CH_4$ 1 312; B. aus CO_2 u. VCl_2 1 519; photochem. B. aus Kohlehydraten 1 1012; Verh. d. Triphenylmethyls geg. $—$ u. Nickelcarbonyl 1 1176; Abspalt. aus Diphenyl-acetylchlorid 2 1621; B. aus Phenyl-methoxy-acetylchlorid, Bestimm. 2 1639; B. bei der Anal. schwefelhalt. Verbb.: pyrochem. Entsteh. aus $CO_2 + CS_2$ bzw. H_2S , sowie aus $CS_2 +$ Wasserdampf 2 1931; katalyt. Redukt. 2 1989; Verh. geg. erhitzt. Wolfram 2 2402 Anm.; Abspalt. aus [Oxy-aryl]-[methoxy-4'-phenyl]-essigsäuren u. ihr. Derivv. 2 2600; B. aus α -Phthalimido-*i*-butyrylhaloiden 3 3084.
- CO₂** Kohlendioxyd s. Kohlensäure (Sachregister).
- CCl₄** Tetrachlor-methan (Kohlenstoff-tetrachlorid), Verh. geg. Zink 2 1640; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
- CBr₄** Tetrabrom-methan (Kohlenstoff-tetrabromid), B. aus d. Keto-carbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ u. d. Keton $C_{10}H_{18}O$ (aus Caryophyllen-diozonid) 3 3667.
- CS₂** Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff), Zerfallsgeschwindigk. *quart.* Ammoniumsalze in $—$ bzw. $— +$ ander. organ. Solvenzien 2 1406; Einw. von $— + KOH$ auf Methyl-*p*-tolyl- u. - α -thienyl-keton 2 1693; elektr. Verdampf. von Sb u. Te in $—$ 2 1832; pyrochem. Umsetztz. mit CO_2 u. Wasserdampf; Bestimm. 2 1931; Keto-Enol-Gleichgew.: d. Acetessigesters in $—$ 2 2723; d. Benzoyl-essigesters in $—$ 2 2731; d. Mesityloxyd-oxalesters in $—$ 2 2778; Rk.: mit Diamino-5.6-acenaphthen 3 2862; mit R. MgHlg 3 3226.
- CTe₂** Tellurkohlenstoff, B., E., A. 2 1832.

1 II

- CHN** Ameisensäurenitril (Cyanwasserstoff, Carbonyl-imid, Blausäure), Einw. von Aldehyden $+ KCN$ auf Amino-säureester 1 39, 41, 51; Einw. von KCN auf Cu-Acetylür 1 215; Kondensat. von K-[Brom-acetat] mit Aldehyden u. KCN 1 273; Rk. mit Aceton $+ \text{Äthylendiamin}$ 1 1135; Abspalt.: aus Phthalsäure-[brom-acetonyl]-imiden 2 1912; aus Cyan-9-acridanen 2 2053; Einw. von KCN auf ω -Halogenketone 2 2065; Rk. mit β -Naphthol ($+ HCl$) 2 2093; B. bei Einw. von Dicyan ($+ AlCl_3$) auf Benzol; Einw. d. Hg-Salz. auf Acylchloride u. Triaryl-methylchloride; elektrochem. Synth. aus C, H u. N bzw. Acetylen u. N; B. aus SO_2 u. Dicyan; Bestimm. neb. letzter. 2 2457, 2463, 2467, 2475; Einw. auf NiO_2 ; Verh. geg. $KMnO_4$ 2 2567; Einw. von KCN auf Chloranil, Chloranilsäure u. chloriert. Benzochinone 3 3469; elektrolyt. B. aus Nitro-2-rhodanbenzol; Rk. mit Amino-2-thiophenol 3 3639.
- CHN₇** Azido-5-tetrazol-1.2.3.4 (Tetrazyl-5-azoimid), B. aus Diazo-tetrazol-aminoguanidin u. δ -Guanyl- α -[N-(nitroso-amino)-guanyl]- α -tetrazen 3 2948.
- CHCl₃** Trichlor-methan (Chloroform), Zerfallsgeschwindigk. *quart.* Ammoniumsalze in $—$ bzw. $— +$ ander. organ. Solvenzien 2 1406; Verh. geg. Zink 2 1640; Darst. von absol. $—$; Siedekonstante; Molgew. organ. Ammoniumhaloide in $—$ 2 1777; Keto-Enol-Gleichgew. d. Mesityloxyd-oxalesters in $—$ 2 2778; Trenn. organ. Ammoniumchloride von Salmiak dch. $—$ 3 8150.

- CHBr₃** Tribrom-methan (Bromoform), Trenn. von Salzen, Kohlehydraten u. Eiweißkörpern dch. Zentrifugier. in — 1 904; B. aus Phthalsäure- $[\beta$ -oxo- $\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -tetrabrom-*n*-propyl]-imid 2 1911; B. aus Methyl- $[\delta$ -phenyl-*n*-butyl]-keton 2 2593; kryoskop. Verh. *quart.* aromat. Ammoniumsalze in — u. Bestimm. d. Zerfallsgeschwindigkeit; Zersetzlichk. d. — 3 3072, 3076; B. aus der Ketocarbonsäure C₁₁H₁₈O₂ (aus Caryophyllendiozonid) 3 3667.
- CH₂O** Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd), Nebenprodd. d. elektrochem. B. aus CO + H₂ 1 312; B. in belichtet. methylalkoh. KNO₃-Lsgg., Umwandl. in Formhydroxamsäure 1 1010; Kondensat. dch. ultraviolett. Licht 1 1035; Einw. auf Methyl-äthyl- u. -*n*-propyl-phenyl-amin 1 1062, 1068; photochem. B. aus u. Rk. mit Methylalkohol 2 1281; Einw.: auf d. Addit.-Prodd. aus α -Chlorketonen u. Hexamethylenetetramin 2 1544; auf [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1747; Synth. von *i*-Chinolin-Derivv. aus —, β -Phenyl-äthylamin, β -Phenyl-alanin u. Tyrosin 2 2030; Einw. auf β -[Methylenedioxy-3,4-phenyl]-äthylamin 2 2039; Rk. mit [Dimethoxy-3',4'-benzyl]-1-[methylen-dioxy]-6,7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1,2,3,4] 2 2481; Synth. von ω -Phenyl-carbinolen aus ω -Halogenalkylbenzolen, Mg u. [polymer.] — 3 2868; B. aus Ti₂O₃ + Ameisensäure 3 2914; B. aus Caryophyllendiozonid 3 3661.
- CH₂O₂** Ameisensäure, Elektrochem. B. aus CO + H₂ 1 313; photochem. B. in methylalkoh. Nitrat- u. Nitritlsgg. 1 1012; B. aus Tetrolaldehyd 1 1167; Einw. auf [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1739; Verh. geg. Anilin-Schwarz u. dess. Vorstufen 2 2170; vgl. dazu 2 2581; Einw. auf Pd(NH₄)₂Cl₄, Zerleg. dch. Pd-Schwarz 2 2309; Rk. mit Diamino-5,6-acenaphthen 3 2861; enzymat. B. u. Zerstör.; Verh. geg. Hefe u. Hefe-Preßsaft, Rolle bei d. alkoh. Gär. 3 2915; B. bei d. Einw. von Säuren auf Oxy-3-indol-aldehyd-2, Chrysansäure u. Oxy-3-thionaphthen-aldehyd-2 3 3100, 3106; B. bei d. Autoxydat. aliphat. Amino- u. Hydroxylverb. in Ggw. von Cu(OH)₂ 3 3142; Einw. von H₂S auf d. Pb-Salz; Formylier. von Mercaptanen 3 3235; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen: mol. Oberflächen-Energie 3 3624. — Dy-Salz, B., E., A. 2 1278. — Titanverb., B., E., A., Zers. von Salzen bzw. Doppelsalz. d. dreiwertig. Titans: Verwend. als Beizen 3 2912. — Äthylester, Ausföhr. d. Rk. mit α -C₁₀H₇.MgBr 1 445.
- CH₂O₃** Kohlensäure s. Sachregister. — Diäthylester s. C₅H₁₀O₃.
- CH₂O₄** Kohlenmonopersäure s. Sachregister.
- CH₂O₅** Kohlendipersäure s. Sachregister.
- CH₂N₂** Diazomethan, B. aus d. Monohydrazinderivv. von Carbonylverb.; Farbe, Oxydat., Zers., Redukt. d. —-Derivv. 2 2199; Konstitut. 2 2522, 3 3336.
- Amino-ameisensäurenitril (Cyan-amid), Darst. von Amino-guanidin aus — u. Hydrazin 2 2713; B. aus Diazotetrazol-aminoguanidin u. ander. Tetrazenen 3 2948; Alkylier. d. techn. —-Salze; Darst. von Dimethylamin aus Kalkstickstoff 3 3149; Alkylier. u. Acylier.; Einw. von Chlor-ameisensäureester 3 3158.
- CH₂J₂** Dijod-methan (Methylen-dijodid), Trenn. von Salzen, Kohlehydraten u. Eiweißkörpern dch. Zentrifugier. in — 1 904; Verh. geg. Zink 2 1640.

- CH₂S₂** *polymer*. Dithio-ameisensäure (Carbithiosäure). — Äthyl-ester, B., E., A. 3 3234.
- CH₂S₃** Trithio-kohlensäure. — Triäthylester, B. bei d. Rk. zwisch. Thiophosgen u. Äthylmercaptan 3 3232.
- CH₃N₅** Amino-5-tetrazol-1.2.3.4 (Amino-tetrazotsäure), B. aus Diazotetrazol-aminoguanidin u. ander. Tetrazenen; E., A. d. Verb. CH₂N₅Ag, AgNO₃ 3 2949.
- CH₃Cl** Chlor-methan (Methylchlorid), B. aus Phenyl-methoxy-acetylchlorid, Bestimm. 2 1639.
- CH₃J** Jod-methan (Methyljodid), Einw. auf d. Na-Verbb. von Diarylketonen 1 1184; Verh. geg. Zink 2 1640.
- CH₄O** Methylalkohol (Carbinol, Holzgeist), Einw. auf SOCl₂ 1 321; photochem. Oxydat. bei Ggw. von KNO₂ 1 1010; photochem. Einw. auf Aceton 2 1280; Zerfallsgeschwindigk. *quart.* Ammoniumsalze in — bzw. — + ander. organ. Solvenzien 2 1406; Einfl. auf d. Keto-Enol-Gleichgew. d. Oxal-berstein-, Phenyl-formyl-essig- u. Formyl-malonesters 2 1566; B. bei d. Spalt. d. [Methylmorphimethin-methyläther]-jodmethyllats; Nachweis als *p*-Nitrobenzoesäure-methylester 2 2757; Einw. von — + HCl auf negativ substituierte Nitrile 3 2898.
- CH₄O₃** Trioxy-methan (Orthoameisensäure). — Trimethylester s. C₄H₁₀O₃, Trimethoxy-methan. — Triäthylester s. C₇H₁₆O₃, Triäthoxy-methan.
- CH₄N₂** N,N'-Methylen-hydrazin (Hydrazi-methan), B. von — Derivv.; Oxydat. u. Verss. zur Rückbild. aus d. Diazomethan-Verbb. 2 2199.
- CH₄S** Methylmercaptan, B. bei Einw. von *p*-Toluidin auf d. Farbstoff aus Methyl-[amino-4-phenyl]-sulfid 1 618; B. aus d. Thiolphthalsäure-S-methyl-O-äthyl-ester; E., A. d. Hg-Salz. 3 3030; Rk. mit Ameisensäure 3 3237; B. aus Dithio- α -naphthoesäure-methylester 3 3232.
- CH₄S₃** Trimercapto-methan (Trithio-orthoameisensäure), Darst., E., A. d. Trimethyl- u. Triäthylesters; Rk. mit Brom 3 3235.
- CH₅N** Methylamin (Carbinamin), B. aus Trimethyl-1.3.7]-harnsäure u. Acekaffin 1 300; B. aus Ephedrin u. *ps*-Ephedrin; Anlager. an Methyl-1-phenyl-2-äthylenoxyd 1 825; B. aus Nitro-methan n. BaO 2 2403; Einw. von N₂O₃, volumetr. N-Bestimm. 2 1685; Löslichk. von Cu(OH)₂ in — 3 3320; Überf. in d. Methyl-carbaminat u. in N,N'-Dimethyl-harnstoff 3 3481; Einw. auf Dehydro-[benzoyl-essigsäure] 3 3648. — Hydrochlorid, B. aus N-Methyl-N'-[methyl-1-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff, Löslichk. in HCl-haltig. Essigester 2 1529. — Hypertitanat, B., E., A. 1 226.
- CH₅N₃** [Imino-amino-methyl]-amin (Guanidin), Rk. mit Diazo-5-tetrazol; B., E. d. Diazoamino-5.5'-tetrazol Salz. 3 2955. — Kobaltitrihydroxo-trinitrite, B., E., A. 2 1865.
- CH₅N₄** [Imino-amino-methyl]-hydrazin (Amino-guanidin), Darst. aus Kalkstickstoff + Hydrazin-sulfat 2 2713; Kuppel. mit Diazo-5-tetrazol u. Rückbild. aus d. Diazotetrazol — 3 2946.
- COCl₂** Kohlensäure-dichlorid (Phosgen), Ersatz dch. Oxalylchlorid bei d. Carboxylier. von Kohlenwasserstoff. u. Darst. von Ketonen 1 203, 856; Einw.: auf Salicylsäure 1 431; auf Dialkyl 2.4-thiosemicarbazide 1 560; auf [Dinitro-2.4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1744.

COS Kohlenoxysulfid, Pyrochem. B. aus CO + S 2 1932.

CNBr Brom-ameisensäurenitril (Bromcyan), Verh. von *N*-Alkylpyrrolidinen u. Tropan geg. — 2 1252.

CCl₂S [Thion-kohlensäure]-dichlorid (Thio-phosgen), Einw. auf Methyl-1-diphenyl-2.4-semicarbazid 1 580; Rk. mit Äthylmercaptan 3 3232.

I III

CHON Oxy-ameisensäurenitril (Cyansäure) bzw. Kohlensäureimid (Carbimid, *i*-Cyansäure), Einw. auf Acekaffin: Methylier. 1 302; katalyt. Redukt. d. Ester 2 1992; Verss. zur Darst. d. Cyan-*i*-cyanats; B., E., A. von Carboxalkyl-*i*-cyanaten 3 3158; B. d. NH₄-Salz. aus NH₄-Carbaminat; Umwandl. in u. B. aus Harnstoff 3 3477, 3480.

CHO₂Cl Chlor-ameisensäure (Kohlensäurechlorid). — Äthylester (»Chlor-kohlensäureester«), Einw.: auf Salicylsäure 1 432; auf Diphenyl-1.4- u. -2.4-thiosemicarbazid, Phenylhydrazin u. dess. Benzalverb. 2 1579; auf [Dinitro-2.4-phenyl]-[amino-8-naphtyl-1]-amin 2 1740; auf Cyanamid 3 3160. — Methylester, Einw. auf Hydrazin u. dess. Carbon säure-methylester 3 3022.

CHNS Mercapto-ameisensäurenitril (Rhodanwasserstoffsäure), Capillaranalyt. Bestimm. 1 558; Einw. d. K-Salz. auf stereoisom. Amin-*i*-rhodanato-*bis*-äthylendiamin-kobaltisalze 1 876; B. aus *p*-Tolyl- u. α -Thienyl- $[\beta, \beta$ -disulphydryl-vinyl]-keton 2 1696.

CHClS₂ Chlor-[dithio-ameisensäure] (Chlor-carbithiosäure). — Äthylester, Chem. Natur d. — von Klason; Darst., E., A. d. wirkli. —; Rk. mit Anthranilsäure u. Organomagnesiumverbb, Redukt. 3 3232.

CHJS₂ Jod-[dithio-ameisensäure] (Jod-carbithiosäure). — Äthylester, B. 3 3234.

CH₂ON₆ Diazo-5-tetrazol-1.2.3.4, Kuppel. mit Amino-guanidin, Semicarbazid, [Benzal amino]-guanidin, Phenylhydrazin u. Hydrazin; Einw. von Guanidin u. Guanyl-harnstoff 3 2946, 2955.

CH₂OS Thiol-ameisensäure, Verss. zur Darst. von — u. der. Estern; Addit. an Mercaptane 3 3235.

CH₂O₂S Sulfonyl-methan (Sulfen), Definit., Verss. zur Darst. von Derivv. 1 198.

CH₃ON *N*-Methylen-hydroxylamin (Formaldehyd-oxim), Photochem. Redukt. 1 1012.

Ameisensäure-amid (Formamid), Spektrochem. Verh. 3 3199.

CH₃O₂N Nitro-methan, Redukt. mit BaO 2 2403.

Methyl-nitronsäure (*aci*-Nitro-methan), Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf d. Na-Salz 1 497.

N-Formyl-hydroxylamin (Formhydroxamsäure) bzw. *N*-[Oxy-methylen]-hydroxylamin (Formhydroximsäure), Photochem. B. in methylalkoh. KNO₃-Lsgg. 1 1010.

Amino-ameisensäure (Kohlensäure-amid, Ammoniak-carbonsäure, Carbaminsäure), Spektrochem. Verh. d. Ester u. *N*-Alkyl-Derivv. 3 3199; quantit. Verss. u. Theoret. üb. B. von Harnstoff aus —; Darst. d. NH₄-Salz. u. Dissoziat.-Druck dess. 3 3473; B. von *N,N'*-Dialkyl-harnstoffen dch. Erhitz. d. entspr. Carbamate 3 3481.

CH₄ON₂ Kohlensäure-diamid (Harnstoff), Darst. von Diphenyl-5,5-hydantoin aus — u. Benzil 1 411; Einw. von N₂O₃, volumetr. N-Bestimm. 2 1685; Addit. an Äthylmetaphosphat 2 2085; B. bei d. Spalt. von β -Guanyl- α -[N-nitrosoamino-guanyl]- α -tetrazen u. Diazotetrazol semicarbazid 3 2950; Kondensat. mit Thio-phthalanil 3 3037; Einw. auf Cholesterin 3 3052; quantit. Verss. u. Theoret. üb. B. von — aus NH₄-Carbaminat, -Carbonat u. -Bicarbonat; Zers. deh. Wasser 3 3473; B. von N,N'-Dialkyl- — deh. Erhitz. d. entspr. Carbamate 3 3481.

CH₄OMg Methylmagnesiumhydroxyd. — Bromid, Einw. auf SiCl₄, Alkyl-trichlor- u. Dialkyl-dichlor-silicane 2 2642. — Jodid, Einw.: auf Dialkyl-nitrosamine 1 901; auf Carvon u. Eucarvon 2 2702; auf CS₂ 3 3228.

CH₄O₂N₂ Hydrazino-ameisensäure (Kohlensäure-hydrazid, Hydrazin-carbonsäure, Carbazinsäure), Einw. auf SO₂Cl₂ 1 399; Verh. d. Hydrazin-Salz. beim Erhitz., Einw. von NH₃ 3 3484. — Methyl-ester, B., E., A., Hydrochlorid, Benzal-Deriv., Addit. von K-Cyanat, Einw. von Chlorameisensäureester, Addit. an Azo-dicarbonsäureester 3 3019, 3022.

CH₅ON₃ Kohlensäure-amid-hydrazid (Semicarbazid), Einw. auf Phenanthrenchinon-oxim 1 276; Rk. mit Diazo-5-tetrazol-1.2.3.4 3 2950; B. aus Hydrazin-carbonsäure bzw. der. Hydrazin-Salz u. NH₃ 3 3485.

CH₅N₃S [Thion-kohlensäure]-amid-hydrazid (Thio-semicarbazid), Einw. von Phosgen auf Dialkyl-2.4- —: Konstitut. d. Alkylderiv. (Bemerk. geg. Acree u. Nirdlinger) 1 560.

CH₆ON₄ Kohlensäure-dihydrazid (Carbohydrazid), B. aus hydrazin-carbonsaur. Hydrazin 3 3484.

CH₇O₂N Methylamin-hydroperoxyd. — Hypertitanat, B., A., E. 1 226.

1 IV

CH₂O₂ClS Schwefligsäure-methylester-chlorid, B., E. 1 321.

CH₃O₂NS Schwefelsäure-methylester-amid, B., E., A., Einw. von HNO₃ u. NH₃ 1 398.

C₂-Gruppe.

C₂H₂ Acetylen, Metalltrennungg. mittels — 1 219; Lichtabsorpt., Fluorescenz u. Radioluminescenz entspr. Äthan-, Äthylen- u. —-Derivv. 2 1289, 1294; Einw. von Metallen, katalyt. Redukt. 2 1985, 1994, 3 3180; elektrochem. Synth. d. Blausäure aus C, H u. N bzw. — u. N 2 2475. — Cu-Acetylür, Konstitut. d. —. II. Wasserfreie u. hydrat. Cu-Verb., Verh. bei d. Zers. mit H₂S u. KCN; Fäll. bei Ggw. fremd. Stoffe; Einw. von Essigsäure, Weinsäure, sowie organ. u. anorgan. Salzen, As₂O₃, SbCl₃, SnCl₂; humoide Nebenprodd.; Empfindlichk. d. Reakt. zwisch. — u. ammoniakal. Cuprolsgg. 1 210.

C₂H₄ Äthylen, Polymerisat. d. — u. sein. Derivv. 1 524; spektrochem. Verb. *mono-* u. *dimol.* —-Derivv.; Bleich. u. Polymerisat. 1 960; Diphenyl-Derivv. 1 1178; Lichtabsorpt., Fluorescenz u. Radioluminescenz entspr. Äthan-, — u. Acetylen-Derivv. 2 1289, 1294; katalyt. Redukt.

- 2 1985, 3 3180: B. bei d. Spalt. d. [Methylmorphimethin-methyläther]-jodmethylats: Nachweis als Dibromid 2 2757; Polymerisat. bei hoh. Temp. u. Drucken, sowie bei Ggw. von Tonerde 3 2978, 2983; B. bei d. katalyt. Zers. d. *n*-Hexans 3 2988.
- C_2H_6 Äthan, B. bei Einw. von $C_2H_5.MgJ$ auf Diäthyl-nitrosamin 1 899; Hexaphenyl-silico- —; Diphenyl-*yl*-Deriv. 1 1178; Lichtabsorpt., Fluorescenz u. Radioluminescenz entspr. —, Äthylen- u. Acetylen-Derivv. 2 1289, 1294; katalyt. Redukt. von Acetylen u. Äthylen zu — 2 1985, 3 3180; gewichtsanalyt. Bestimm. d. akt. Wasserstoffs organ. Verbb. dch. Umwandl. in — mittels $C_2H_5.MgJ$ 2 2048.
- C_2N_2 Oxalsäuredinitril (Dicyan), Einw. von — (+ $AlCl_3$) auf aromat. Kohlenwasserstoffe u. Phenoläther; Rtk. mit SO_2 u. Thiosulfat; Vergl. mit d. Halogenen, oxydier. Wirk. 2 2455, 2475; B. aus Diazotetrazolaminoguanidin u. ander. Tetrazenen 3 2949; Einw. auf *p*-Phenylendiamin 3 3468.
- C_2Cl_4 Tetrachlor-äthylen, Pyrochem. Verh. 2 2195.
- C_2Cl_6 Hexachlor-äthan, Pyrochem. B. aus Tetrachlor-äthylen 2 2195.
-
- 2 II**
- C_2HJ Jod-acetylen, B. bei d. Zers. von $(Cu_2C_2)_x.Cu_2J_2$ 1 217.
- $C_2H_2O_2$ Oxalsäuredialdehyd (Diformyl, Glyoxal), B. bei d. Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf $CO + H_2$, Verb. mit Oxy-acetaldehyd 1 314.
- $C_2H_2O_3$ Oxalaldehydsäure (Glyoxylsäure), B. aus Thionyl-bis-essigsäure; Nachweis als Ba-Oxalat 3 3585, 3588.
- $C_2H_2O_4$ Oxalsäure, Mikrochem. Bestimm. d. Mangans als Oxalat 1 15; Kondensat. mit Diamino-1,2-anthrachinon 2 1731; B. aus Fluoren-hexahydrid 2 2492; Kondensat. mit *p*-Arsanilsäure 3 3094; B. bei d. Autoxydat. aliph. Amino- u. Hydroxylverbb. in Ggw. von $Cu(OH)_2$ 3 3142; Einw. auf Benzylmercaptan 3 3239; Kondensat. mit [Amino-2-nitro-5-phenyl]-arsinsäure 3 3306. — Dy-Salze, B., E., A. d. Verbb. $Dy_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ u. $DyK(C_2O_4)_2 + 3H_2O$ 2 1279. — Diäthylester (Oxalester), Kondensat.: mit Diacetyl-[alkyl-phenyl-hydrazone] 1 264; mit Trimethylketol 1 404; Einw.: auf Hydrazin 1 776; auf [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1740; auf Amino-4-naphthol-2 2 1963.
- $C_2H_2O_6$ Dikohlenmonopersäure s. Sachregister.
- $C_2H_3N_{11}$ α, γ -Bis-[tetrazol-1,2,3,4-yl-5]-triazen (Diazoamino-5,5'-tetrazol), B., E., A. d. Na-, Guanyl-harnstoff- u. Guanidin-Salz. 3 2955.
- C_2H_3Br Brom-äthylen (Vinylbromid), Spektrochem. Verh. 3 3193.
- C_2H_4O Methan-aldehyd (Acetaldehyd), Einw. von — + KCN: auf Phenyl-[α -cyanbenzyl-amino]-essigester 1 39; auf β -Amino-buttersäureester 1 43; chem. Natur d. Dicu- — 1 210; B. bei d. Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf $CO + H_2$ resp. $CO + CH_4$ 1 312; —-hydrazin 1 1134; photochem. B. aus Äthylalkohol, Kondensat. zu Diacetyl u. α, α' -Dimethyl-äthylenglykol 2 1282; photochem. B. aus Diäthyläther 2 1557; B. bei d. Vergär. von Brenztrauben- u. Oxallessigsäure 2 2478; B. bei d. Ozonid-Spalt. d. Propenyl-benzols 3 3225.

C₂H₄O₂ Oxy-acetaldehyd (Glykolaldehyd), B. bei d. Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf CO + H₂, Verb. mit Glyoxal 1 314; Kondensat. d. Formaldehyds zu — deh. ultraviolett. Strahlen 1 1037.

Methan-carbonsäure (Essigsäure), Einw. von — u. NH₄-Acetat auf Cu-Acetylür 1 218; Redukt. von Diaryl- u. Triaryl-carbinolen mit HJ u. — 1 441, 443; photochem. Anlager. an ungesätt. Säuren: B., E., A. d. Verb. mit *allo*-Chlor-2-zimtsäure 1 643, 659; B. aus *δ*-Hexylen-*α*-carbonsäure 1 1047; Einw. auf [Dinitro-2.4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1739; Verh. von Anilin-Schwarz u. dess. Vorstufen geg. — 2 2170; vgl. dazu 2 2581; B. aus Dijodzinn-bis-essigester 2 2330; B. aus Fluoren-hexahydrid 2 2492; Keto-Enol-Gleichgew. d. Benzoyl-essigester in — 3 2731; B. aus Dithio—-äthylester 3 3229; Vork. von — (-estern) im äther. Öl aus *Fagara xanthoxyloides* 3 3325; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624. — Dy-Salz, B., E., A. 2 1279. — Hg-Salz, Anlager. an Zimtsäureester 1 1048; Einw. auf *α*-Amino- bzw. *α*-Anilino-fettsäureester 2 1300. — Ni-Salz, Einw. von H₂ bei hoh. Tempp. u. Drucken 3 3458.

C₂H₄O₃ Oxy-essigsäure (Glykolsäure), Autoxydat. bei Ggw. von Cu(OH)₂ 3 3144.

C₂H₄N₂ Amino-acetonitril, B. aus u. Rk. mit Oxy-acetonitril 1 45.

C₂H₄N₄ Guanidyl-ameisensäurenitril (Dicyandiamid), Einw. von Hydrazin; B. von Melamazin 2 2713.

C₂H₄N₄ Bis-*α,ε*-[tetrazol-1.2.3.4-yl-5]-*α,ε*-hexazadien (Bis-diazotetrazol-hydrazin), B., E., A., Spalt. 3 2953.

C₂H₄Br₂ *α,β*-Dibrom-äthan (Äthylendibromid), Einw.: auf Malonester 2 1508; auf Phenyl-[*β,β*-disulphydroxyl-vinyl]-keton 2 1698; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.

C₂H₄S₂ Dithio-essigsäure (Methyl-carbithiosäure). — Äthylester, B., E., A., Verseif. 3 3228.

C₂H₅Cl Chlor-äthan (Äthylchlorid), B. aus Chlorsulfinsäure-äthylester 1 321; B. aus Diäthoxy-essigester + PCl₅ 3 3213.

C₂H₅J Jod-äthan (Äthyljodid), Rk. mit Bleinatrium 1 325; Einw. auf Diäthylzinn 2 1273.

C₂H₆O Äthylalkohol, Nachweis 1 17; alkohol. Gär.: Vork. von Tyrosol unt. d. Prodd. d. — 1 145; vgl. auch 1 888; Rolle d. Ameisensäure 3 2915; Rolle d. Phosphorsäure u. d. Dioxy-acetons 3 2932; Einw. d. — auf SOCl₂ 1 321; photochem. Anlager. an ungesätt. Säuren (Fumarsäure) 1 613, 661; photochem. Oxydat. bei Ggw. von Nitriten 1 1011; Verh. bei katalyt. Redukt. in Ggw. von Pd 1 1018; photochem. Einw. auf Aceton, Acetaldehyd u. Benzophenon 2 1282; Zerfallsgeschwindigk. *quart.* Ammoniumsalze in — bzw. — + ander. organ. Solvenzien 2 1406; Keto-Enol-Gleichgew.: d. Oxal-bernstein-, Phenyl-formyl-essig- u. Formyl-malonester in — 2 1566; d. Acetessigesters in — 2 2722; d. Benzoyl-essigester in — 2 2731; d. Mesityl-oxyd-oxalesters in — 2 2777; Entfernen. aus käuf. Chloroform 2 1777; Addit. an Metaphosphorsäureester 2 2082; Darst. von absol. —; spez. Gew. bei 25°; Verester. d. Benzoesäure mit — + HCl; Wasser-Bestimm. im — 3 2881; spektrochem. Verh. d. Jods in — u. Wasser; Verbb. von Jod u. — 3 2820; B. von NaO.OH aus Na₂O₂ + — u. C₂H₅ONa + H₂O₂ 3 3597

- C₂H₆O₂** α,β -Dioxy-äthan (Äthylenglykol), Photochem. B. aus Aceton + Methylalkohol; E., A. d. Dibenzoats **2** 1281.
- C₂H₆N₂** Äthyliden-hydrazin, B., E., A. von *trinitol* (?) — -Hydrat **1** 1134.
- C₂H₆N₁₀** δ -[Imino-amino-methyl]- α -[tetrazol-1.2.3.4-yl-5]- α -tetrazen (Diazotetrazol-aminoguanidin), B., E., A., Perjodid, Spalt. **3** 2947.
- C₂H₆S** Äthylmercaptan, B. aus *p*-Tolyl- u. α -Thienyl-[β,β -disulphydryl-vinyl]-keton **2** 1696; B. aus Thiol-phthalsäure-*S*-äthylester; E., A. d. Hg-Verb **3** 3031; B. aus Dithioessigsäure- u. α -Naphthoesäure-äthylester; Rk. mit Thiophosgen **3** 3229; Einw. von Ameisensäure **3** 3239.
- C₂H₆S₂** α,β -Disulphydryl-äthan (Äthylendimercaptan), B. aus d. Äthylenäther d. Phenyl-[β,β -disulphydryl-vinyl]-ketons; Rk. mit H₂SO₄ **2** 1699.
- C₂H₇N** Äthylamin, Einw.: auf α,β -Dijod-*n*-butan **2** 1256; auf Äthyl-metaphosphat **2** 2085; Löslichk. von Cu(OH)₂ in — **3** 3320; Überf. in d. Äthyl-carbaminat u. in *N,N'*-Diäthyl-harnstoff **3** 3482. — Hypertitanat, B., E., A. **1** 227.
- Dimethylamin, Molgew. d. Salze in CHCl₃ **2** 1778; Darst. aus Kalkstickstoff; Trenn. d. Hydrochlorids von NH₄Cl deh. CHCl₃ **3** 3150; Einw. auf Dinitro-1.3-dichlor-2.5-benzol **3** 3732. — Hypertitanat, B., E. **1** 228.
- C₂H₈N₂** α,β -Diamino-äthan (Äthylendiamin), Konfigur.-Änderungg. bei Rkk. stereoisomer. Kobalt-—-Verbb. **1** 873; Darst., E., A., Spalt.: von Chloro-1- u. Bromo-1-ammin-2-bis-kobaltisalz en **2** 1887; von Dinitro-1.2-bis-—-kobaltisalz en; Einw. auf K-Co-Nitrit **2** 2445; Darst., E., A., Spalt. von Dichloro-1.2-bis-—-chromisalz en; Einw. auf K-Co-Oxalat **3** 3132; B., E., A., Spalt.: von Chloro-1-nitro-2-bis-—-kobaltisalz en **3** 3272; von Dichloro-1.2-bis-—-kobaltisalz en **3** 3279; B. opt.-akt. Dinitro-1.2-bis-—-kobaltisalz e aus d. Chloro-1-nitro-2-Verbb. **3** 3277; B., E. d. *l*-Nitro-1-*i*-rhodanato-2-bis-—-kobaltichlorids **3** 3278; B. von Nitro-1-aquo-2-bis-—-kobaltisalz en aus Chloro-1-nitro-2-bis-—-kobaltisalz en **3** 3276; Rk. mit Ketonen (Aldehyden) u. KCN **1** 1135; Löslichk. von Metallhydroxyden in —; B., E., A. d. Verb. mit Cu(OH)₂ **3** 3320.
- C₂O₂Cl₂** Oxalsäure-dichlorid (Oxalylechlorid), Verwend. zum Carbonylier. mehrkernig. aromat. Kohlenwasserstoffe u. zur Darst. von α -Diketonen **1** 202, 852; Einw. auf Di-*p*-tolyl **2** 1453; Einw.: von Metallen **2** 1624; von Mg **2** 1643.
- C₂NCl₃** Trichlor-acetonitril, Einw. von Alkoholen + HCl **3** 2902.
- C₂NBr₃** Tribrom-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl **3** 2903.

2 III

- C₂HO₂N** [Carbonyl-amino]-ameisensäure (*N*-Carboxy-*i*-cyan-säure), B., E., A. von Estern; Einw. von Anilin **3** 3161.
- C₂HNCl₂** Dichlor-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl **3** 2901.
- C₂HNBr₂** Dibrom-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl **3** 2902.
- C₂H₃OCuCl₂** Chlor-acetylchlorid, Einw. auf Malonester u. Cyan-essigester **2** 1759; Rk. mit KNO₃ **3** 3335.
- C₂H₃OBr₂** Brom-acetylbromid, Einw. auf Hydrochinon-dimethyläther **3** 3217.
- C₂H₃OCu₂** Dicupro-acetaldehyd, Chem. Natur **1** 210.

$C_2H_2O_2N_2$ [Cyan-amino]-ameisensäure. — Äthylester, B. E., A. d. NH_4 -Salz. 3 3163.

Diazoessigsäure. — Äthylester, Konstitut. 2 2522, 3 3336; Rk. mit ungesätt. Säuren; Konstitut. d. Buchnersehen Pyrazolin-carbonsäuren 3 3712.

$C_2H_2O_2Br_2$ Dibrom-essigsäure. — Methylester, B. aus Dibrom-acet-imino-methyläther, E., Überf. in d. Amid 3 2902.

$C_2H_2O_4N_2$ Azo-ameisensäure (Azodicarbonsäure). — Diäthylester, Verss. zur Überf. in Diimid; Rk. mit Aminen, oxydier. Wirk., Darst., Addit. an Hydrazino-[ameisensäure-methylester] 3 3018. — Dimethylester, B., E., A. 3 3019, 3026.

C_2H_2NCl Chlor-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl 3 2901.

C_2H_2NBr Brom-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl 3 2902.

C_2H_2NJ Jod-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl 3 2903.

$C_2H_2N_2S$ Thiobiazol-1.3.4, Erkenn. d. labil. Verbb. aus Dialkyl-2.4-thio-semicarbaziden u. $COCl_2$ als Thiobiazolon-5-anile-2, Umwandl. in Endoxy-3.5-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5]-thiole-5 1 561; vgl. 2 1575.

C_2H_3ON Oxy-acetonitril (Methylen-cyanhydrin), Einw. von NH_3 1 45.

[Carbonyl-amino]-methan (δ -Cyansäure-methylester), Einw. auf Acekaffin; Darst. 1 302.

C_2H_3OCl Chlor-acetaldehyd, B. aus α, β -Dichlor-äther: Rk.: mit β -Amino-crotonsäureester 1 489; mit Acetessigester + NH_3 1 494.

Essigsäure-chlorid (Acetylchlorid), Einw. auf Acetale 3 3212; Rk. mit KNO_3 u. Acetylnitrat 3 3333.

C_2H_3OBr Essigsäure-bromid (Acetylbromid), Einw. auf Diäthoxy-essigester u. Acetale 3 3212.

$C_2H_3O_2Cl$ Chlor-essigsäure, Auffass. d. — Modifikatt. als polymorph 2 2734; Vergl. d. verschied. Formen d. — u. d. *cis*-Zimtsäuren 2 2747. — Methylester, B. aus Chlor-acetimino-methyläther, E., Überf. in d. Amid 3 2901.

$C_2H_3O_2Br$ Brom-essigsäure, Einw. von Aldehyden + KCN 1 273. — Äthylester, Kondensat. mit Methyl-4-dichlormethyl-4- [*cyclo*-hexadien-2.5-on-1] + Zink 1 593. — Methylester, B. aus Brom-acetimino-methyläther, E., Überf. in d. Amid 3 2902.

$C_2H_3O_2J$ Jod-essigsäure. — Äthylester, Einw. von Zinn 2 2329. — Methylester, B. aus Jod-acetimino-methyläther, Sdp., A. 3 2903.

$C_2H_3O_4N$ Nitro-essigsäure, Synth. d. Anilids aus Na-Nitro-methan + Phenyl- δ -cyanat; B. aus d. Anilid; E., A. d. K-Salz. 1 497, 501.

Essigsäure-salpetersäure-anhydrid (Acetylnitrat), Einw. auf Acetanilid 1 717; B. aus Acetylchlorid + KNO_3 ; Überf. in Acetanhydrid 3 3334.

C_2H_3NS Methylsenföl, Einw. auf Acekaffin 1 305.

$C_2H_4O_2N_2$ Oxalsäuredialdehyd-dioxim (α, β -Dioximino-äthan, Glyoxim), B. aus d. Verb. $C_{12}H_{18}O_{11}$ (aus $CO + H_2$), E. 1 314.

$C_2H_4O_2S$ Mercapto-essigsäure (Thio-glykolsäure), B. aus Thionylbis-essigsäure; Nachweis mit $FeCl_3$, A. d. $HgCl$ -Deriv. 3 3587.

$C_2H_4O_3N_2$ Ureido-ameisensäure (Harnstoff-carbonsäure, Allophanensäure). — Äthylester, B. aus Cyanamid-di- bzw. -monocarbonsäureestern 3 3159.

Oxalsäure-hydrazid (Oxalhydrazidsäure). — Äthylester, B., E. Oxalat, Benzalverb. 1 776.

$C_2H_4O_4N_2$ Hydrazo-ameisensäure (Hydrazin-*N,N'*-dicarbonsäure). — Diäthylester, Einw. von HNO_3 , B. bei d. Einw. von Azodicarbonsäureester auf Hydrochinon 3 3020. — Dimethylester, B., E., A., Oxydat., Addit. an Azo-[ameisensäure-äthylester] 3 3019, 3025.

C_2H_5ON Acetaldehyd-oxim, (*N*-Äthyliden-hydroxylamin), Photochem. Umlager. in Acetamid 1 1012.

Essigsäure-amid (Acetamid), Photochem. B. aus Acetaldoxim 1 1012; spektrochem. Verb. 3 3200.

$C_2H_5ON_2$ α -[Tetrazol-1.2.3.4-yl-5]- α -tetrazen- δ -[carbonsäure-amid] (Diazotetrazol-semicarbazid), B., E., A., Spalt. 3 2950.

C_2H_5OCl β -Chlor-äthylalkohol (Äthylen-chlorhydrin), Addit. an Metaphosphorsäureester 2 2082.

$C_2H_5O_2N$ Nitro-äthan, Isomerisat. zu α -Nitroso-äthylalkohol 3 3071.

Äthyl-nitronsäure (*aci*-Nitro-äthan), Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf d. Na-Salz 1 497.

α -Nitroso-äthylalkohol, B. aus Nitro-äthan 3 3071.

[Methyl-amino]-ameisensäure. — Methylamin-Salz, B., E., A., Überf. in *N,N'*-Dimethyl-harnstoff 3 3481. — Methylester, Spektrochem. Verb. 3 3201.

Amino-essigsäure (Glykokoll, Glycin), Einw. von NH_3 auf Crotonsäure + — 1 49; Kondensat. mit Tribrom-2.3.5-benzoesäure + Cu 1 429; Einw. von N_2O_3 , volumetr. N-Bestimm. 2 1684; Autoxydat. bei Ggw. von $Cu(OH)_2$ 3 3144. — Äthylester, Einw.: von *i*-Valeraldehyd + KCN 1 41; von Propionaldehyd + KCN 1 51; Rk. mit α -Pyrroylechlorid 3 3170; Einfl. auf d. Fumarsäure-Bildung aus Kohlehydraten dch. Schimmelpilze 3 3742.

$C_2H_5O_3N_3$ Hydrazin-*N*-carbonsäure-*N'*-[carbonsäure-amid] (Semicarbazid-carbonsäure-1). — Methylester, B., E., A. 3 3024.

$C_2H_5O_3P$ Metaphosphorsäure-äthylester, Darst., E., A., Addit. von Alkoholen, NH_3 , Aminen u. Aminosäuren; Überf. in Diäthylpyrophosphat 2 2079.

$C_2H_5Cl_3Si$ Äthyl-trichlor-silican, Rk. mit $CH_3.MgBr$ u. *i*- $C_4H_9.MgBr$ 2 2643.

$C_2H_5ON_2$ Dimethyl-nitrosamin, Verb. geg. Diphenylketen 1 368, 374; Einw. von R.MgHlg 1 901.

Methyl-harnstoff, B. aus Kaffolin; Kondensat.: mit Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid] 1 287, 297; mit Methyl-alloxan 2 1526.

$C_2H_5ON_4$ Guanyl-harnstoff (Dicyan-diamidin), Rk. mit Diazo-5-tetrazol; B., E., A. d. Diazoamino-5.5'-tetrazol-Salz. 3 2955.

C_2H_5OMg Äthylmagnesiumhydroxyd. — Bromid, Einw.: auf $SnCl_2$ 2 1273; auf $SiCl_4$, *n*-Propyl- u. *i*-Butyl-trichlor-silican 2 2647; auf CS_2 3 3229. — Jodid, Einw. auf Nitrosamine 1 898; gewichtsanalyt. Bestimm. d. akt. Wasserstoffs in organ. Verb. mit — 2 2048.

- $C_2H_6O_4S$ Schwefelsäure-dimethylester, Einw.: auf Cyan-amid 3 3150, 3160; auf Salze von Carbithiosäuren 3 3230.
 $C_2H_7O_4P$ Orthophosphorsäure-äthylester, B. aus Metaphosphorsäure u. der. Ester; E., A. d. Ba-Salz. 2 2081.
 $C_2H_7N_{10}J_2$ δ -Guanyl- α -[tetrazol-1.2.3.4-yl-5]- α -tetrazen-perjodid, B., E., A. 3 2948.
 $C_2H_8ON_2$ α -Hydrazino-äthylalkohol (Acetaldehyd-hydrazin-Hydrat), B., E., A., Spalt. deh. Benzaldehyd 1 1134.
 $C_2H_8ON_{10}$ δ -Guanyl- α -[N-(nitroso-amino)-bzw. (-diaz)-guanyl]- α -tetrazen, Spalt. 3 2950.
 $C_2O_2N_2Cl_2$ Nitro-dichlor-acetonitril, Einw. von Methylalkohol + HCl 3 2903.

2 IV

- $C_2H_2ONCl_3$ [Trichlor-essigsäure]-amid, B. aus Trichlor-acetonitril + Äthylalkohol od. Dimethyl-äthyl-carbinol u. HCl 3 2902.
 $C_2H_2ONBr_3$ [Tribrom-essigsäure]-amid, B. aus Tribrom-acetonitril, Methylalkohol u. HCl, E. 3 2903.
 $C_2H_2ON_2S$ Dioxo-2.5-[thiodiazol-1.3.4-tetrahydrid] (Thio-biazolon), Erkenn. d. labil. Verbb. aus Dialkyl-2.4-thiosemicarbaziden u. $COCl_2$ als —-anile-2; Umwandl. in Endoxy-3.5-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5]-thiole-5 1 561; vgl. 2 1575.
 $C_2H_2O_3N_2Cl_2$ [Nitro-dichlor-essigsäure]-amid, B. aus Nitro-dichlor-acetonitril, Methylalkohol u. HCl, E. 3 2903.
 $C_2H_3ONCl_2$ [Dichlor-essigsäure]-amid, B. aus Dichlor-acetonitril, Methylalkohol u. HCl, E. 3 2901.
 $C_2H_3ONBr_2$ [Dibrom-essigsäure]-amid, B. aus Dibrom-acetimino-methyläther u. Dibrom-essigsäure-methylester bzw. Dibrom-acetonitril, Methylalkohol u. HCl, E. 3 2902.
 $C_2H_3ON_3S$ Endoxy-3.5-mercapto-5-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5], Umlager. von Thiobiazolon-5-anilen-2 in Deriv. d. — 1 561; vgl. 2 1573.
 Oxo-3-thion-5-[triazol-1.2.4-tetrahydrid] (Thio-urazol), Erkenn. d. Dialkyl-1.4-— (aus Dialkyl-2.4-thiosemicarbaziden u. $COCl_2$) als Thio-biazolon-5-anile-2 1 561; vgl. 2 1573.
 C_2H_4ONCl [Chlor-essigsäure]-amid, Schmp. 3 2901.
 $C_2H_4O_3SHg$ [Hydroxymercuri-thio]-essigsäure. — Chlorid (Chlor-mercuri-thioglykolsäure), B., E., A. 3 3587.
 C_2H_5OClS Schweflignsäure-äthylester-chlorid, Geschichtl.; Darst., E., A. 1 319.
 $C_2H_5O_4ClP$ Orthophosphorsäure-[β -chlor-äthyl]-ester, B., E., A. d. Ba-Salz. 2 2082.
 $C_2H_7O_3NS$ β -Amino-äthan- α -sulfonsäure (Taurin), B. aus β -Phthalimido-äthan- α -sulfinsäure 3 3635.

 C_3 -Gruppe.

- C_3H_4 Propin (Äthylen), B. aus Tetrolaldehyd 1 1166.
 C_3H_5 Propylen, B. bei d. katalyt. Zers. d. n -Hexans 3 2988.
 C_3H_8 Propan, Verbb. d. —-Reihe. II. β -Phthalimido-propylen 3 3084.
 C_3V_4 Vanadincarbid, Einw.: von Chlor 1 513; von Brom 2 2538.

3 II

C_3H_2O Acetylen-aldehyd (Propargylaldehyd), Bezeichn. als Propiolaldehyd, Überf. in *i*-Oxazol 1 1162.

Propiolaldehyd, Definit., Überf. in *i*-Oxazol 1 1162.

α -Oxo-propandien (Allen-keten), Definit., Verss. zur Darst. von Derivv. 2 1632.

$C_3H_2O_5$ Oxo-methan-dicarbonsäure (Mesoxalsäure), B. aus [Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5]-amid 2 1520.

C_3H_4O α -Oxo- α -propylen (Methyl-keten), B., E., Polymerisat. 1 535, 541.

$C_3H_4O_2$ α -Oxo-propionaldehyd (Formyl-acetyl, Methyl-glyoxal), B. aus Phthalsäure- $[\beta$ -oxo- γ -brom-*n*-propyl]-imid 2 1908.

Äthylen-carbonsäure (Acrylsäure). — Äthylester, Rk. mit Diazo-essigester 3 3714.

$C_3H_4O_2$ α -Oxo-propionsäure (Brenztraubensäure), Vergär. d. — (als Vorlesungsvers.) 2 2477. — Äthylester, Eig., spektrochem. Verh. 3 3532.

$C_3H_4O_4$ Methan-dicarbonsäure (Malonsäure), Rk. mit Äthoxy-2-naphthaldehyd-1 2 2094. — Diäthylester (Malonester), Kondensat. mit α -Phthalimido-*i*-butyrylchlorid 1 62, 70; verbessert. Darst. monosubstituiert. — Alkylier., Einw. von Epichlorhydrin u. Trimethylen dibromid 2 1507; Einw. von Halogen-fettsäurehaloiden. II. Synth. d. Tetramsäure; Rk. mit Chlor-acetylchlorid u. α -Brom-propionylbromid 2 1759; Nebenprodd. d. Darst. von Phloroglucin-dicarbonsäureester aus —; Darst. d. Na-Salz. 2 1874; Einw. von Succinyldichlorid 2 2422 Anm. 2. — Dimethylester, Rk. mit Chlor-acetylchlorid 2 1761.

$C_3H_4N_2$ Imidazol, Synth. von — Derivv. ([Imidazolyl-4-methyl]-amin u. β -[Imidazolyl-4]-äthylalkohol) 2 1721.

C_3H_5Br α -Brom- α -propylen (Propenylbromid), Spektrochem. Verh. 3 3193.

γ -Brom- α -propylen (Allylbromid), Einw. von — + Mg auf α, ϵ -Dibrom-*n*-pentan 2 1885; Kondensat. mit Benzylchlorid + Na 2 2392.

C_3H_5J γ -Jod- α -propylen (Allyljodid), Einw. von — + Äthylenchlorhydrin auf Ag-Metaphosphat 2 2034.

C_3H_5O Propionaldehyd, Einw. von — + KCN auf Amino-essigsäureester 1 51.

Dimethylketon (Aceton), Elektrolyt. Redukt. an Pb-Kathoden 1 323; Einw. auf Aryl-schwefelchloride 1 770; antikatalyt. Wirk. bei Redukt. in Ggw. von Pd 1 1018; Rk. mit Äthylendiamin u. KCN 1 1135; photochem. Verh.: geg. Methyl-, Äthyl- u. *i*-Propylalkohol 2 1280; geg. Diäthyläther 2 1554; geg. Chinaldin 2 1562; Zerfallsgeschwindigk. quart. Ammoniumsalze in — bzw. — + ander. organ. Solvenzien 2 1406; Einw.: auf [Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5]-barnstoff 2 1514; auf d. Mg-Deriv. d. Pentamethylen dibromids 2 1927; auf Chlor-2-naphthaldehyd-1 2 2103; B. aus Benzoyl- α -dihydroterpenylamin 2 2564; B. aus Nerol, Bestimm. 2 2592; Keto-Enol-Gleichgew. d. Mesityloxyd-oxalesters in — 2 2778; katalyt. Redukt. bei Ggw. von CuO u. Zinkstaub 3 3459; physiolog. B. aus Methyl-äthyl-essigsäure, Bestimm. 3 3578.

C₃H₅O₂ α -Oxy-propionaldehyd, B. aus Phthalsäure-[α,β -dibrom-*n*-propyl]-imid, Isomerisat. zu Acetol 2 1914.

Methyl-[oxy-methyl]-keton (Acetol), B. aus Phthalsäure- α,β -dibrom-*n*-propyl]-imid bzw. α -Oxy-propionaldehyd; E. d. Phenylhydrazons 2 1914.

C₃H₅O₃ Bis-[oxy-methyl]-keton (Dioxy-aceton), Rolle d. — bei d. alkoh. Gär., Verh. geg. Hefe u. Hefe-Preßsaft; Verb. mit Phosphorsäure 3 2932.

α -Oxy-propionsäure (Milchsäure), Rolle d. — bei d. alkoh. Gär. 3 2915; Autoxydat. bei Ggw. von Cu(OH)₂ 3 3144.

C₃H₅O₄ α,β -Dioxy-propionsäure (Glycerinsäure), Autoxydat. bei Ggw. von Cu(OH)₂ 3 3141.

C₃H₅N₂ Pyrazol-dihydrid-4.5 (Pyrazolin), — Umlager. ungesätt. Hydrazone 2 2697; Geschichtl. üb. B. von — u. — Derivv.; Auffass. d. — carbonsäuren Buchners als Azine 3 3710.

[Dimethylamino]-ameisensäurenitril (Dimethyl-cyanamid), Darst. aus techn. Cyanamid-Salzen, E., A. 3 3149; B. aus Cyanamid + Dimethylsulfat, E., A., Überf. in *N,N*-Dimethyl-harnstoff 3 3164.

C₃H₆Br₂ α,γ -Dibrom-propan (Trimethylen dibromid), Einw.: auf Malonester 2 1508; auf Phenyl-[β,β -disulphydryl-vinyl]-keton 2 1699.

C₃H₆S Allyl-mercaptan, Einw. von Ameisensäure 3 3240.

C₃H₆S₂ Dithio-propionsäure (Äthyl-carbithiosäure). — Äthyl-ester, B., E., A. 3 3229.

C₃H₇Br α -Brom-propan (*n*-Propylbromid), Vork. im käufl. *i*-Butylbromid. Abtrenn., Überf. in d. Urethan 1 1002.

C₃H₇J α -Jod-propan (*n*-Propyljodid), Einw. von Mg + — auf Äthyl-triphenylmethyl-äther 1 1159.

C₃H₈O *n*-Propylalkohol, Rk. mit SOCl₂ 1 321; Rk. von Zimtsäureestern mit Hg-Acetat in — 1 1051.

α -Methyl-äthylalkohol (*i*-Propylalkohol), Photochem. B. aus Aceton u. Kondensat. mit letzter. 2 1281, 1554; katalyt. Darst. aus Aceton bei Ggw.: von Ni 2 1992; von CuO u. Zinkstaub 3 3460; Rk. von Zimtsäureestern mit Hg-Acetat in — 1 1052.

C₃H₅O₂ Dimethoxy-methan (Methylal), Synth. von *i*-Chinolin-Derivv. aus —, β -Phenyl-äthylamin, β -Phenyl-alanin u. Tyrosin 2 2030; Kondensat.: mit β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-äthylamin 2 2042; mit [Dimethoxy-3.4'-benzyl]-1-[methylen-dioxy]-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] 2 2481.

C₃H₅O₃ α,β,γ -Trioxy-propan (Glycerin), Einw. von — u. H₂SO₄ auf aminierte u. *N*-freie Anthracen-Verbb. 2 1656; Einw. auf Metaphosphorsäure-äthylester 2 2084; Autoxydat. bei Ggw. von Cu(OH)₂ 3 3142.

C₃H₅S₂ α,γ -Disulphydryl-propan (Trimethylen dimercaptan), B. aus d. Trimethylenäther d. Phenyl-[β,β -disulphydryl-vinyl]-ketons 2 1700.

C₃H₇N *n*-Propylamin, Rk. mit α,β -Dijod-*n*-butan 2 1254. — Hyper-titanat, B., E., A. 1 227.

i-Propylamin. — Hexachloro- u. Hexabromo-rutheneat, B., E., A. 1 307. Trimethylamin, Rk. mit Orthophosphorsäure-äthyl- β -chloräthyl-ester 2 2033; B. bei d. Spalt. d. [Methylmorphimethin-methyläther]-jodmethylats; A. d. Pikrats 2 2758.

C₃H₈N₂ α,β -Diamino-propan (Propylen diamin), Löslichk. von Schwermetall-hydroxyden in — 3 3321.

3 III

- C₃H₂O₂Br₂** α -Oxo- β,β -dibrom-propionaldehyd (Dibrom-methylglyoxal), B. aus Phthalsäure- $[\beta$ -oxo- α,γ,γ -tribrom-*n*-propyl]-imid; E., A. d. Phenylhydrazons 2 1910.
- C₃H₂O₄N₂** Ammoniak-tricarbonsäure-nitril (Cyan-amid-dicarbon-säure), B., E. A. von Estern, Einw. von P₂O₅, NH₃ u. HCl 3 3161.
- C₃H₃O₂N** Oxo-5-[*i*-oxazol-dihydrid-4.5] (*i*-Oxazon), Auffass. als Oxy-5-*i*-oxazol; Azo-4-derivv. 1 239.
Oxy-5-*i*-oxazol, Auffass. d. *i*-Oxazolons als —; Azoderivv. 1 239.
Cyan-essigsäure, Einw. von Aldehyden u. KCN auf nascierend. — 1 273.
- C₃H₃O₂Br** α -Oxo- β -brom-propionaldehyd (Brom-methylglyoxal), B. aus Phthalsäure- $[\beta$ -oxo- α,γ -dibrom-*n*-propyl]-imid; E., A. d. Phenylhydrazons 2 1909.
- C₃H₃O₃N** Ammoniak-tricarbonsäure (Stickstoff-tricarbonsäure), B. von Derivv. d. — aus d. Cyanamid-carbonsäureestern 3 3159.
- C₃H₄ON₂** Oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5] (Pyrazolon), Darst. u. Konstitut. d. Arylazo-4-derivv. 1 467.
Oxy-5-pyrazol (Pyrazolol), Darst. von Arylazo-4-derivv. 1 467.
- C₃H₄OBr₂** α -Brom-propionylbromid, Einw. von Zink 1 535, 541; Rk. mit Malonester 2 1762.
- C₃H₄O₂N₄** Amino-2-dioxy-4.6-[triazin-1.3.5] (Melanurensäure), B. aus Melamazin, E. 2 2715.
- C₃H₄O₅N₂** Harnstoff-*N,N*-dicarbonsäure. — Diäthylester, B., E., A. — Dimethylester, B., E., A. 3 3163.
- C₃H₅ON** α -Oxy-propionitril, Einw.: auf Phenyl- $[\alpha$ -cyanbenzyl-amino]-essigester 1 38; Einw. auf β -Amino-buttersäureester 1 43.
- C₃H₅ON₅** Diamino-2.4-oxy-6-[triazin-1.3.5] (Ammelin), B. aus Melamazin; E. A. d. Nitrats 2 2715.
- C₃H₅OCl** [Chlor-methyl]-äthylenoxyd (Epichlorhydrin), Einw. auf Malonester u. Acetessigester 2 1507.
Methyl-[chlor-methyl]-keton (Chlor-aceton), Verlauf d. Rk. mit Acetessigester u. NH₃ 1 494; Verb. mit Hexamethylentetramin 2 1552.
- C₃H₅OBr** Methyl-[brom-methyl]-keton (Brom-aceton), B. aus β -Phthalimido- α,β -dibrom-propan 3 3086.
- C₃H₅OJ** Methyl-[jod-methyl]-keton (Jod-aceton), Verb. mit Hexamethylentetramin 2 1552.
- C₃H₅O₂Br** α -Brom-propionsäure. — Methylester, Kondensat. von Methoxy-2-benzophenon mit — u. Zink 1 665; Rk. mit α -Methyl-acetessigsäure-methylester 2 2192.
- C₃H₅O₃N** Oxalsäure-[methyl-amid] (*N*-Methyl-oxamidsäure), B. aus Kaffolin 1 288.
- C₃H₅NS** Äthyl-senföl, Einw. auf Acekaffin 1 305.
- C₃H₆O₃N₂** β -Nitroso- β -nitro-propan (Propyl-*ps*-nitrol), B. aus α -Nitro-*i*-buttersäure, E., A. 3 2896.
- C₃H₆O₆N₄** Verb. C₃H₆O₆N₄. — Methyl-diäthyl-ester, B. aus Azo-[ameisensäure-äthylester] + Hydrazino-[ameisensäure-methylester], A., E. 3 3026.

C_3H_6ClBr α -Chlor- γ -brom-propan (Trimethylenchlorobromid),
Einw. von Na-Äthylat u. -i-Amylat 3 3703 Anm.

C_3H_7ON Methyl-[amino-methyl]-keton (Amino-aceton), B. aus d.
Hexamethylentetramin-Verbb. d. Chlor- u. Jod-acetons 2 1552.

Ameisensäure-[dimethyl-amid], Spektrochem. Verh. 3 3200.
Propionsäure-amid, Spektrochem. Verh. 3 3200.

$C_3H_7O_2N$ β -Nitroso- β -oxy-propan (α -Nitroso-*i*-propylalkohol) (?),
B., E. 3 2893.

[Äthyl-amino]-ameisensäure. — Äthylamin-Salz, B., E., A., Überf.
in *N,N'*-Diäthyl-harnstoff 3 3482. — Äthylester, Spektrochem. Verh.
3 3201.

α -Amino-propionsäure (Alanin), Rk. mit Äthyl-metaphosphat 2 2086.

$C_3H_7O_3N$ α -Amino- β -oxy-propionsäure (Serin), Einw. auf Äthyl-
metaphosphat 2 2087.

$C_3H_7O_6P$ Phosphorsäure-[β -oxo- γ -oxy-*n*-propyl]-ester ([Dioxy-
aceton]-phosphorsäureester), B. bei d. alkoh. Gär. bzw. aus Dioxy-
aceton, Polymerisat. zu ein. Hexose-diphosphorsäureester u. Rückbild. aus
letzter.; Salze 3 2932.

$C_3H_7NCl_2$ *i*-Propyl-dichlor-amin, Spektrochem. Verh. 3 3203.

$C_3H_7Cl_3Si$ *n*-Propyl-trichlor-silican, Rk. mit $CH_3.MgBr$ u. C_2H_5MgBr
2 2644.

$C_3H_8ON_2$ *N,N*-Dimethyl-harnstoff, B. aus Dimethyl-cyanamid, E.,
A. 3 3165.

N,N'-Dimethyl-harnstoff, Kondensat. mit Methyl-1- u. [Dimethyl-1,3-
oxy-5-hydantoyl-5]-amid u. -methyramid 1 285, 295; B. aus methyl-carb-
aminsaur. Methylamin 3 3481.

$C_3H_9O_6P$ Phosphorsäure-[β,γ -dioxy-*n*-propyl]-ester (Glycerin-
phosphorsäure), B. aus Glycerin u. Äthylmetaphosphat, E., A. d.
Ba-Salz. 2 2084.

C_3H_9NS Methyl-[β -amino-äthyl]-sulfid, B., E., physiolog. Wirk. 3 3632.

3 IV

$C_3H_5ONBr_2$ Methyl-[α -imino- β,β -dibrom-äthyl]-äther. — Hydro-
chlorid, B., E., A., Verseif. 3 2902.

C_3H_6ONCl Methyl-[α -imino- β -chlor-äthyl]-äther. — Hydrochlo-
rid, B., E., A., Verseif. 3 2901.

C_3H_6ONBr Methyl-[α -imino- β -brom-äthyl]-äther. — Hydrochlo-
rid, B., E., A., Verseif. 3 2902.

C_3H_5ONJ Methyl-[α -imino- β -jod-äthyl]-äther. — Hydrochlorid,
B., E., Verseif. 3 2903.

$C_3H_7O_2ClS$ Schwefligsäure-*n*-propylester-chlorid, B., E., A. 1 321.

$C_3H_9O_4N_2P$ Verb. $C_3H_9O_4N_2P$, B. aus Harnstoff u. Äthyl-metaphosphat, E.
A., Konstitut. 2 2078, 2085.

C₄-Gruppe.

C_4H_8 *cyclo*-Butan, B. u. Spalt. d. — Ring. 1 521, 534, 543; Nicht-Bild.
bei Einw. von Mg auf Tetramethylen dibromid 2 1921; B. von — Derivv.
aus Caryophyllen 3 3658.

- α -Butylen, Nicht.-Bild. bei Einw. von Mg auf Tetramethyldibromid 2 1921; Bezeichn. d. Rest. $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2$ als »Homoallyl« 3 3704.
- β -Methyl- α -propylen (*i*-Butylen), B. aus *tert*-Butyl-1-phenyl-5-tetrazol-1,2,3,4 2 1203; katalyt. Darst. aus *i*-Butylalkohol 2 2000; Polymerisat. 3 2984; B. bei d. katalyt. Zers. d. *n*-Hexans 3 2988.
- C_4H_{10} *n*-Butan, B. bei Einw. von Mg auf Tetramethyldibromid 2 1922; Halogenverb. d. —-Reihe 3 3699.

4 II

- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ Furan, Synth. von —-Derivv. aus Acetessigester u. α,β -Dichlor-äther 1 493; spektrochem. Verh. 3 3205, 3687.
- α -Propin- α -aldehyd (Tetrolaldehyd), B., E., Einw. von NaOH, Oxim 1 1166.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ Äthan- α,β -[dicarbonsäure-anhydrid] (Bernsteinsäure-anhydrid), Einw. auf [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1740.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ *cis*-Äthylen- α,β -dicarbonsäure (Maleinsäure), Konstitut., photochem. B. aus Fumarsäure 1 641, 660; Konstitut. 2 2390; spektrochem. Verh. d. Ester 3 3197.
- trans*-Äthylen- α,β -dicarbonsäure (Fumarsäure), Einw. von NH_3 1 48; Umlager. in Maleinsäure deh. ultraviolett. Licht, B. von Äthoxybernsteinsäure in alkoh. Lsg. 1 660; spektrochem. Verh. d. Ester 3 3197; B. u. Abbau deh. Schimmelpilze, E., A., Salze, Ester 3 3737. — Diäthylester, Rk. mit Diazo-essigsäureester; Auffass. von Buchners Pyrazolin-tricarbonsäureester als [Glyoxylsäure-oxallessigsäure-azin]-triäthylester 3 3712.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ β -Oxo-äthan- α,α -dicarbonsäure (Formyl-malonsäure). — Diäthylester, Einfl. d. Lsg.-Mittel auf d. Keto-Enol-Gleichgew. d. — 2 1566.
- α -Oxo-äthan- α,β -dicarbonsäure (*keto*-Oxal-essigsäure) bzw. α -Oxyäthylen- α,β -dicarbonsäure (*enol*-Oxal-essigsäure), Gär. d. — (als Vorlesungsversuch) 2 2477. — Diäthylester, Verh. geg. alkoh. Bromlsg. 2 2721.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ Pyrimidin, Abscheid. d. —-Nucleotide aus Hefe-Nucleinsäure; Verh. geg. Säuren u. Trenn. von d. Purin-Nucleotiden 1 1027; volumetr. N-Bestimm. bei —-Derivv. mittels N_2O_3 2 1684.
- $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ Thiophen, Spektrochem. Verh. 3 3205, 3687.
- $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ Pyrrol, Synth. von —-Derivv. aus Acetessigester, α,β -Dichloräther u. NH_3 1 493; Synth. von Trialkyl- — 2 2759; spektrochem. Verh. 3 3205, 3687; Kondensat. von *p*-Chinonen mit —-Derivv. mit β -ständig. Wasserstoff 3 3605.
- $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$ α,α' -Dicyan-dimethylamin (Imino-acetonitril), B. aus Methylen-cyanhydrin u. NH_3 ; Rk. mit Oxy-acetonitril 1 45.
- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ α -Propylen- α -aldehyd (Crotonaldehyd), Einw. von Brom 1 1164.
- β -Methyl- α -oxo- α -propylen-(Dimethyl-keten), Polymerisat. zu u. Rückbild. bzw. pyrochem. Darst. aus Tetramethyl-1,1,3,3-dioxo-2,4-cyclo-butan 1 523, 2 2215.

$C_4H_8O_2$ Methyl- $[\beta$ -oxy-vinyl]-keton (Oxymethylen-aceton), Einw. von $NH_2.OH$, Überf. in Methyl-3- u. -5-*i*-oxazol 1 1161.

Diacetyl (β,γ -Dioxo-*n*-butan), —-phenylhydrazon u. ihre Verwendbark. zu Kondensat.; Methyl-phenyl-hydrazon u. Überf. dess.: in Indol-deriv. 1 263; in Keton-alkohole 1 403; Kondensat. d. —, sein. Oxims u. Acetylhydrazons mit Aldehyden; Darst. d. Benzal- — 1 883; photochem. Entsteh. aus Äthylalkohol bzw. Acetaldehyd, B. aus α,α' -Dimethyl-äthylen-glykol: E., A. d. Dioxims 2 1282.

α -Propylen- α -carbonsäure (Crotonsäure), Einw. von NH_3 auf — u. — + Glykokoll 1 46; Verh. geg. ultraviolett. Licht 1 638.

$[\gamma$ -Oxy-*n*-buttersäure]-lacton (γ -Butyrolacton), Darst., 2 1508.

$C_4H_6O_3$ α -Methoxy-äthylen- α -carbonsäure (α -Methoxy-acryl-säure). — Methyl ester, B., E., spektrochem. Verh. 3 3523.

(*cis*)- β -Oxy- α -propylen- α -carbonsäure (β -Oxy-crotonsäure, *enol*-Acetessigsäure). — Äthylester, Darst. aus »Gleichgew.-Acetessigester« bzw. Na-Acetessigester, E., A., Ketisier.; Brech.-Exponent. d. — u. d. Gemische mit d. Ketoform; B. d. *trans*-Form; Bemerkk. geg. Hantzsch u. K. H. Meyer 1 1142; spektrochem. Verh., Menge d. — im »Gleichgew.-Acetessigester« (Berichtig.) 2 1771; Bestimm. im »Gleichgew.-Acetessigester« nach d. Titrat-Methode (mit alkohol. Bromlg.) 2 2718; $FeCl_3$ -Rk.; Bild.-Geschwindigk. 2 2725; quantit. Bestimm. mit $FeCl_3$; B., E., A. d. *Fe*-Salz. 2 2772, 2774 Anm.; spektrochem. Verh. 3 3194; spektrochem. Verh., Bestimm. im »Gleichgew.-Acetessigester« 3 3525, 3530.

β -Oxo-*n*-buttersäure (*keto*-Acetessigsäure). — Äthylester, Darst. aus »Gleichgew.-Acetessigester«, E., A., Enolisat.; Brech.-Exponent. d. — u. d. Gemische mit d. Enol-Form 1 1139; spektrochem. Verh., Menge d. — im Gleichgew.-Acetessigester (Berichtig.) 2 1771; Bestimm. im »Gleichgew.-Acetessigester« 2 2718; Geschwindigk. d. Enolisat. 2 2725; Verh. geg. Brom 2 2767; spektrochem. Verh.: Bestimm. im »Gleichgew.-Acetessigester« 3 3525.

Gewöhnl. Acetessigsäure. — Äthylester (»Gleichgewichts-Acetessigester«), Desmotropie beim —; refraktometr. Bestimm. d. Keto- u. Enol-Geh. (Bemerkk. geg. Hantzsch u. K. H. Meyer); Trenn. d. Bestandteile 1 1138; Bestimm. d. Zus. nach d. Titrat-Methode mit alkohol. Bromlg.; Abhängigk. d. Gleichgew. vom Solvens u. d. Konzentrat. 2 2718; spektrochem. Verh. (Berichtig.): Zus. 2 1771; quantit. colorimetr. Bestimm. d. Enol-Geh. mittels $FeCl_3$ 2 2772; spektrochem. Verh. u. Zusammensetz.: Kritik d. Hantzschschen Bestimmungg. 3 3525; Synth. von Pyrrol- u. Furan-Derivv. aus α,β -Dichlor-äther, — u. NH_3 ; Verlauf d. Rk. mit Chlor-acetaldehyd u. -aceton 1 493; Kuppel. mit diazotiert. [β -Amino-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure 1 610; Kondensat. mit Benzal-ketonen 1 966; verbessert. Darst. monosubstituiert. —; Einw. von Benzylchlorid u. Epichlorhydrin 2 1507; Einw. d. Chloride zweibas. Fettsäuren auf Na- — 2 2422; Synth. von Trialkyl-pyrrolen aus — u. α -*i*-Nitroso-ketonen 2 2759.

Essigsäure-anhydrid (Acetanhydrid), Einw. auf ungesätt. Aldehyde (Citral) 1 991; B. aus Acetylchlorid u. Kalium- bzw. Acetylnitrat 3 3334; Spalt. aliphat. Sulfoxyde dch. — 3 3584.

- C₄H₆O₄** Äthan- α,β -dicarbonsäure (Bernsteinsäure), B. aus δ -Phenyl- γ -butylen- α,α -dicarbonsäure-dimethylester u. - α -carbonsäure-methylester **3** 2976; B. aus d. Diketosiure C₁₄H₂₂O₄ bzw. d. Diketoaldehyd C₁₁H₂₀O₃ aus Caryophyllen, E., Anhydrid **3** 3669, 3677. — Diäthylester, Kondensat. mit *cyclo*-Propan-dicarbonsäureester-1,2 u. Rückbild. aus d. Spirocyelan **1** 1018; Kondensat. mit Benzophenon **2** 1297.
- C₄H₆O₆** *d*- α,β -Dioxy-äthan- α,β -dicarbonsäure (*d*-Weinsäure), Einw. von — u. NH₄-Tartrat auf Cu-Acetylür **1** 218. — [Methyl-9-acridin]-Tartrat, B., E., A. **2** 2054.
- l*- α,β -Dioxy-äthan- α,β -dicarbonsäure (*l*-Weinsäure), Ident. d. »Oxy-citronensäure« aus Parasaccharin mit — **1** 112 Anm. 3; Abbau d. *i*-Rhodose zu —; opt. Verh., A. d. K-Salz. **3** 3288.
- inakt.* α,β -Dioxy-äthan- α,β -dicarbonsäure (Mesoweinsäure), B. aus *allo*-Cinnamyliden-essigsäure: E., A. d. Ca-Salz. **2** 2390; B. aus α,α -Diphenyl-arabit **3** 3544, 3550.
- C₄H₅N₂** [Pyridazin-dihydrid-2,5], Allgem. üb. — Bild. aus α -Aminoketonen **2** 1545.
- C₄H₇N₃** [Imidazolyl-4-methyl]-amin, B., E., A. von Salzen **2** 1721.
- C₄H₇Br** β -Brom- β -butylen, Spektrochem. Verh. d. Stereoisom. **3** 3193.
- C₄H₇Br₃** α,β,δ -Tribrom-*n*-butan, Darst., E., A., Einw. von Mg **3** 3702.
- C₄H₈O** α -Methyl-propionaldehyd (*i*-Butyraldehyd), Katalyt. Darst. aus *i*-Butylalkohol **2** 1999.
- Methyl-äthyl-keton, Elektrolyt. Redukt. an Pb-Kathoden **1** 328, 337; Rk. mit *p*-Tolylmagnesiumbromid **2** 1219; Kondensat. mit Chlor-2-naphthaldehyd-1 **2** 2103.
- C₄H₈O₂** Propan- α -carbonsäure (*n*-Buttersäure), B. aus d. Rk.-Prod. zwisch. Mg, *n*-Propyljodid u. Äthyl-[triphenyl-methyl]-äther, E., A. d. Ag-Salz. **1** 1160.
- Propan- β -carbonsäure (*i*-Buttersäure), B. aus γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen; E., A. d. Ca-Salz. **3** 2978.
- C₄H₈O₄** Epi-erythrose, Definit. **1** 361.
- Threose, Bezeichn. als Epi-erythrose **1** 361.
- C₄H₈Br₂** α,δ -Dibrom-*n*-butan (Tetramethylen dibromid), Einw. von Mg **2** 1621.
- C₄H₈J₂** α,δ -Dijod-*n*-butan (Tetramethylen dijodid), Rk.: mit *n*-Propyl- u. Äthyl-amin **2** 1254; mit AgNO₂ **2** 2528.
- C₄H₈N** [Pyrrol-tetrahydrid] (Pyrrolidin), Relat. Festigk. d. — Ring.; Verh. von *N*-Alkyl- — geg. Bromcyan **2** 1252.
- C₄H₈N₃** β -Methyl- β -azido-propan (*tert.*-Butylazid), B., E. **2** 1203.
- C₄H₈Cl** β -Methyl- β -chlor-propan (*tert.*-Butylchlorid), B. aus *N*-*tert.*-Butyl-benzamid **2** 1205.
- C₄H₈Br** β -Methyl- α -brom-propan (*i*-Butylbromid), Gleichgew. zwisch. — u. *tert.*-Butylbromid bei höher. Temp.; Darst., E. von rein. — **1** 1000.
- β -Methyl- β -brom-propan (*tert.*-Butylbromid), Gleichgew. zwisch. *i*-Butylbromid u. — bei höher. Temp. **1** 1000.
- C₄H₁₀O** β -Methyl-*n*-propylalkohol (*i*-Butylalkohol), Rk. mit SOCl₂ **1** 322; Darst. u. E. von rein. —, Überf. in d. Bromid **1** 1002; Rk. von Zimtsäureestern mit Hg-Acetat in — **1** 1053; katalyt. Oxydat. u. Dehydrat. **2** 1998.

Diäthyläther. Verh. bei katalyt. Redukt. in Ggw. von Pd 1 1018; Anwend. in d. Metall-Anal.; Einfl. von H_2O und HCl auf d. Löslichk. von Chloriden in — 2 1315; photochem. Einw. auf Ketone 2 1554; Einfl. auf d. Keto-Enol-Gleichgew.: beim Oxalbernstein- u. Phenyl-formyl-essigester 2 1566; beim Mesityloxyd-oxalester 2 2778; Darst. von Metaphosphorsäure-äthylester aus — u. P_2O_5 2 2080.

$C_4H_{10}O_2$ β,γ -Dioxy-*n*-butan (α,α' -Dimethyl-äthylenglykol), Photochem. B. aus Acetaldehyd + Äthylalkohol, E., A., Oxydat. zu Diacetyl, Phenylurethane u. Dibenzoylderivv. 2 1284.

β -Methyl- α,β -dioxy-*n*-propan (*i*-Butylenglykol), Photochem. B. aus Aceton + Methylalkohol 2 1280.

$C_4H_{10}O_3$ Trimethoxy-methan (Orthoameisensäure-trimethylester), Einw. auf α -Brom-crotonaldehyd 1 1164; pyrochem. Verh. 2 2195.

$C_4H_{10}S_3$ Tris-[methyl-thio]-methan (Trithio-orthoameisensäure-trimethylester), B., E., A., Einw. von Brom 3 3237.

$C_4H_{10}Sn$ Diäthylzinn, Geschichtl., Darst., E., A., Oxyd, Dihaloide, Einw. von C_2H_5J 2 1269.

$C_4H_{11}N$ *n*-Butylamin. — Hexachloro- u. Hexabromo-rutheneat, B., E., A. 1 307.

[β -Metho-*n*-propyl]-amin (*i*-Butylamin), B. aus Fagaramid: E., A. d. Hydrochlorids, Pt-Salz, Rk. mit Piperonyl-acrylsäurechlorid 3 3722.

Diäthylamin, B. aus *N,N*-Diäthyl-*N'*-phenyl-hydrazin 1 902; Molgew. d. Salze in $CHCl_3$ 2 1778; Einw. auf Äthyl-metaphosphat 2 2085; spektrochem. Verh. d. Lsgg. sein. Salze 3 3292; Einw. von CO_2 : B., E., A. d. Dicarbonats 3 3484. — Hypertitanat, B., E., A. 1 228.

$C_4H_{12}Si$ Tetramethyl-silican, Darst., E., A. 2 2642.

C_4O_4Ni Nickelcarbonyl, Verh. geg. Triphenylmethyl u. Triphenyl-chlor-methan; Konstitut. 1 1176.

4 III

$C_4H_2O_4N_2$ Tetraoxo-2,4,5,6-[pyrimidin-hexahydrid] (Mesoxalylharnstoff, Alloxan), Auffass. d. Alloxantins als Oxoniumverb. aus — u. Dialursäure; Einw. auf Phenole, Amino-phenole u. Arylendiamine; Verb. mit *p*-Phenylendiamin u. Hydrazin 2 2155; Oxydat. von Aminosäuren u. Aminen dch. — 3 3145.

$C_4H_2N_4Pt$ Platin-cyanwasserstoffsäure. — Dy-Salz, B., E., A. 2 1277.

$C_4H_3O_2N$ α -Cyan-äthylen- α -carbonsäure, Darst. von —-Derivv. aus K-[Bromacetat], Aldehyden u. KCN 1 273.

$C_4H_3O_4N_3$ Nitro-5-imidazol-carbonsäure-4 (?), B., E., A. 2 1724.

$C_4H_3O_4Br$ *cis*- α -Brom-äthylen- α,β -dicarbonsäure (Brom-maleinsäure), Photochem. B. aus Brom-fumarsäure, E., A. 1 661.

trans- α -Brom-äthylen- α,β -dicarbonsäure (Brom-fumarsäure), Photochem. Umlager. in Brom-maleinsäure 1 661.

$C_4H_4O_2N_2$ Dioxy-2,4-pyrimidin (Uracil), Nachweis d. —-Komplex. in d. Hefe-Nucleinsäure; Abspalt. aus letzter. bzw. Uridin- + Cytidin-Nucleotid; E., A. 1 1027, 1030.

$C_4H_4O_2Cl_2$ Äthan- α,β -bis-[carbonsäure-chlorid] (Succinylehlorid), Einw. auf Na-Malonester u. Na-Acetessigester 2 2422.

- $C_4H_7O_3N_2$ Methyl-1-trioxo-2.4.5-[imidazol-tetrahydrid] (Methyl-1-parabansäure), B. aus [Methyl-1-oxy-5-hydantoyl-5]-amid, E. 2 1532.
 [γ -Amino- α -oximino- β -oxo-*n*-buttersäure]-lactam (α -*i*-Nitroso-tetramsäure), B., E., A. 2 1765.
- $C_4H_4O_3Cl_2$ [Chlor-essigsäure]-anhydrid, B. aus Chlor-acetylchlorid u. KNO_3 , E. 3 3335.
- $C_4H_4O_4N_2$ Trioxo-2.4.6-oxy-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Tartronyl-harnstoff, Dialursäure), Auffass. d. Alloxantins als Oxoniumverb. aus — u. Alloxan; Einw. auf Benzochinon 2 2155.
- C_4H_5ON (γ -)Methyl-3-*i*-oxazol, B. von α - u. — aus [Oxymethylen-aceton]-sesquioxim 1 1161.
 (α -)Methyl-5-*i*-oxazol, B. von γ - u. — aus [Oxymethylen-aceton]-sesquioxim; Synth. aus Tetrolaldehyd-acetalen 1 1161.
 α -Oximino- β -butin (Tetrolaldehyd-oxim), B., E., A., Überf. in Methyl-5-*i*-oxazol u. Cyan-aceton 1 1167.
 β -Oxo-butyronitril (Cyan-aceton), B. aus Tetrolaldehyd-oxim bzw. Methyl-5-*i*-oxazol 1 1168.
- $C_4H_5ON_3$ Amino-4-oxy-2-pyrimidin (Cytosin), Abspalt. aus Hefe-Nucleinsäure bzw. Uridin- + Cytidin-Nucleotid 1 1030.
- C_4H_5OBr α (?)-Brom- α -propylen- α -aldehyd (Brom-crotonaldehyd), B., E., Acetalisier. 1 1164.
- $C_4H_5O_2N$ [γ -Amino- β -oxy- α -propylen- α -carbonsäure]- γ -lactam (Tetramsäure), Definit., B., E., A., Mol.-Gew., *i*-Nitroso-Deriv. 2 1761.
- $C_4H_5O_2Cl$ α -Chlor- α -propylen- α -carbonsäure (α -Chlor-crotonsäure), Spektrochem. Verh., Konstantt. d. Methyl- u. Äthylesters 3 3195, 3208; vgl. dazu 3 3683.
 β -Chlor- α -propylen- α -carbonsäure (β -Chlor-crotonsäure). — Äthylester, Spektrochem. Verh. 3 3195.
stereoisom. β -Chlor- α -propylen- α -carbonsäure (β -Chlor-*i*-crotonsäure). — Äthylester, Spektrochem. Verh., Konstantt. 3 3194, 3208.
- $C_4H_5O_3N_3$ Amino-5-trioxo-2.4.6-[pyrimidin-hexahydrid] (Amino-5-barbitursäure, Uramil), B. bei d. Einw. von Alloxan auf α -Aminosäuren 3 3146.
 Methyl-3-nitro-5-oxo-4-[pyrazol-dihydrid-4.5], Einw. von Brom auf d. K-Salz 3 3495.
- $C_4H_5O_3Br$ β -Oxo- α -brom-*n*-buttersäure (α -Brom-acetessigsäure). — Äthylester, B. bei d. Titrat. von Acetessigester mit alkoh. Bromlg. 2 2719.
- $C_4H_5ON_2$ Methyl-3-oxy-5-pyrazol, Kuppel. mit d. Diazoverb. aus [*p*-Amino-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure 1 611.
- $C_4H_5OBr_2$ α, β -Dibrom-*n*-butyraldehyd (Crotonaldehyd-dibromid), Darst., E. 1 1164.
- $C_4H_6O_2N_2$ α -Methyl- α -nitro-propionitril, Darst., E., A., Addit. von $CH_3.OH + HCl$ 3 2891, 2895.
- $C_4H_5O_3N_4$ [Hydantyl-5]-harnstoff (Allantoin), B. von —-Derivv. aus Acekaffin; Konstitut.; Entsteh. aus Purinderivv.: Verh. geg. Acetanhydrid 1 290, 300 Anm., 302.

- $C_4H_8O_4N_4$ Allozan-hydrazin. B., E., A. 2 2158.
- $C_4H_8O_2S$ Dimethylsulfoxyd- α, α' -dicarbonsäure (Thionyl-bis-essigsäure). Spalt. dch. alkoh. HCl 3 3587.
- C_4H_7ON α -Oxy-*n*-butyronitril, Einw. auf Amino-essigester 1 51.
- $C_4H_7O_2N$ β -Oxo- γ -oximino-*n*-butan (Diacetyl-oxim), Redukt. von — + Acetessigester 2 2762.
- β -Amino- α -propylen- α -carbonsäure (β -Amino-crotonsäure). — Äthylester, Synth. von Pyridin-Derivv. aus — u. α, β -Dichlor-äther 1 489; spektrochem. Verh., Konstantt. 3 3194, 3207.
- $C_4H_7O_2Br$ α -Methyl- α -brom-propionsäure (α -Brom-*i*-buttersäure). — Äthylester, Kondensat. mit Toluol (+ AlBr₃) 2 1222.
- $C_4H_7O_2Cl$ Äthoxy-chlor-essigsäure. — Äthylester, B., E., A., Einw. von Cu 3 3213.
- $C_4H_7O_2Br$ Äthoxy-brom-essigsäure. — Äthylester, B., E., A., Einw. von Cu 3 3214.
- $C_4H_7O_4N$ α -Methyl- α -nitro-propionsäure (α -Nitro-*i*-buttersäure), B., E., A., Methylester, Salze, Überf. in Propyl-*ps*-nitrol 3 2891, 2895.
- α -Amino-äthan- α, β -dicarbonsäure (Asparaginsäure), B. aus Fumarsäure + NH₃: E., A. d. Diäthylesters 1 48; Verb. mit Äthyl-metaphosphat 2 2086.
- $C_4H_8ON_2$ α -Methyl- α -hydroxylamino-propionitril, Oxydat. 3 2895.
- $C_4H_8OCl_2$ Äthyl- $[\alpha, \beta$ -dichlor-äthyl]-äther (*unsymm.* Dichlor-äther), Synth. von Pyridin-Derivv. aus —, β -Amino- u. β -Methylamino-crotonsäureester 1 489; Synth. von Pyrrol- u. Furan-Derivv. aus —, Acetessigester u. NH₃ 1 493.
- C_4H_8OMg γ -Butylenyl- α -magnesiumhydroxyd. — Bromid, B., E., Einw. von CO₂ u. Benzaldehyd 3 3703.
- $C_4H_8O_2N_2$ α, δ -Bis-oximino-*n*-butan (Succindialdoxim), B. aus α, δ -Dinitro-*n*-butan 2 2534.
- Oxalsäure-bis-methylamid (*N, N'*-Dimethyl-oxamid), B. aus Kaffolin u. Trimethyl-1,3,7-harnsäure 1 288, 300.
- $C_4H_8O_4N_2$ α, δ -Dinitro-*n*-butan, B., E., A., Na-Verb., Bromier., Redukt. 2 2528.
- α, δ -[Nitrosyl-oxy]-*n*-butan (*n*-Butylendinitrit), B. aus α, δ -Dijod-*n*-butan u. AgNO₂, E. 2 2528.
- Salpetrigsäure- $[\delta$ -nitro-*n*-butyl]-ester, B., E., A., Redukt. 2 2529.
- C_4H_9ON Essigsäure-[dimethyl-amid], Spektrochem. Verh. 3 3200.
- $C_4H_9O_2N$ α -Methyl- α -amino-propionsäure (α -Amino-*i*-buttersäure), Einw. von Phthalsäureanhydrid: Anhydroprod. 1 59; Kondensat. mit Phthaliden-essigsäure 1 77.
- β -Amino-*n*-buttersäure, B. aus Crotonsäure + NH₃ 1 46. — Äthylester, Einw. von Acetaldehyd + KCN 1 43.
- Amino-ameisensäure-*n*-propylester (*n*-Propyl-urethan), Schmp. 1 1002.
- $C_4H_9O_3N$ α -Amino- γ -oxy-*n*-buttersäure, Darst. 2 1508.
- $C_4H_9O_7N$ Diacetyl-orthosalpetersäure, Verb. geg. Acetanilid 1 717.
- $C_4H_9NCl_2$ [β -Metho-*n*-propyl]-dichlor-amin, Spektrochem. Verh. 3 3203.

$C_4H_9Cl_3Si$ *n*-Butyl-trichlor-silican, B., E., A., Rk. mit $CH_3.MgBr$ 2 2646.

[β -Metho-*n*-propyl]-trichlor-silican, B., E., A., Rk. mit $CH_3.MgBr$ u. $C_2H_5.MgBr$ 2 2647.

$C_4H_{10}ON_2$ Diäthyl-nitrosamin, Einw. von Alkylmagnesiumverbb. 1 899.

$C_4H_{10}OMg$ *n*-Butyl-magnesiumhydroxyd. — Bromid, Rk. mit $SiCl_4$ 2 2646.

[β -Metho-*n*-propyl]-magnesiumhydroxyd. — Bromid, Rk. mit $SiCl_4$ u. $C_2H_5.SiCl_3$ 2 2647.

$C_4H_{10}OSn$ Diäthylzinn-oxyd (Diäthylstannon), B., E., A. 2 1272.

$C_4H_{10}O_3S$ Schwefligsäure-diäthylester, Rk. mit $SOCl_2$ 1 320.

$C_4H_{10}O_4S$ Schwefelsäure-diäthylester (Diäthylsulfat), Einw. auf Salze von Dithiosäuren 3 3227.

$C_4H_{10}Cl_2Si$ Diäthyl-dichlor-silican, Rk. mit $CH_3.MgJ$ 2 2645.

$C_4H_{10}Cl_2Sn$ Diäthyl-dichlor-stannan, Redukt. zu u. Rückbild. aus Diäthylzinn 2 1271.

$C_4H_{10}Br_2Sn$ Diäthyl-dibrom-stannan, B. aus Diäthylzinn, E., A. 2 1272.

$C_4H_{10}J_2Sn$ Diäthyl-dijod-stannan, B. aus Diäthylzinn, E. 2 1273.

$C_4H_{11}ON$ δ -Amino-*n*-butylalkohol, B. aus Salpetrigsäure- $[\delta$ -nitro-*n*-butyl]-ester, E., A., Benzoylier. 2 2529.

$C_4H_{11}O_4P$ Orthophosphorsäure-diäthylester, Darst. von Metaphosphorsäure-äthylester aus —; B. aus Metaphosphorsäure bzw. der. Äthylester; E., A. d. Ba-Salz. 2 2080.

$C_4H_{12}O_2Pb$ Diäthyl-bleidihydroxyd. — Dibromid, B. aus Tetraäthylblei u. Brom, E., A. 1 324, 336.

$C_4H_{12}O_2Sn$ Diäthyl-zinndihydroxyd, B. von Salzen d. — aus Diäthylzinn 2 1272.

$C_4H_{12}O_7P_2$ Pyrophosphorsäure-diäthylester, B. aus Metaphosphorsäure-diäthylester, E., A. d. Ba-Salz. 2 2082.

$C_4H_{12}N_2S_2$ Bis- $[\beta$ -amino-äthyl]-disulfid, B. aus d. Phthalimido-Deriv. d. Disulfoxyds; E., A. d. Pikrats 3 3634.

4 IV

$C_4H_4O_3N_3Br$ Methyl-3-nitro-4-oxo-5-brom-4-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A., Abspalt. von NO u. Brom 3 3495.

$C_4H_4O_4N_2Br_4$ α, δ -Dinitro- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetrabrom-*n*-butan, B., E., A. 2 2529.

$C_4H_5O_3N_4S$ [Hydantyl-5]-thioharnstoff (Thio-7-allantoin), Synth. von —-Deriv. aus Acekaffin 1 290, 305.

$C_4H_5O_4J_2Sn$ Dijodzinn-bis-essigsäure. — Diäthylester, B., E., A., Einw. von R.MgHlg 2 2329.

$C_4H_5O_2ClS$ Schwefligsäure- $[\beta$ -metho-*n*-propylester]-chlorid, B., E., Umwandl. in Di-*i*-butylsulfat 1 322.

$C_4H_{10}O_4ClP$ Orthophosphorsäure-äthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester, B. E., A. d. Ba-Salz., Rk. mit Cholin 2 2082.

$C_4H_{13}O_6NP_2$ [Imido-pyrophosphorsäure]-diäthylester, B., E., A. d. $(NH_4)_2$ -Salz. 2 2077, 2085.

C₅-Gruppe.

- C₅H₈** *cyclo*-Pentadien-1,3, Verb. mit Diphenyl-keten 1 524, 531.
C₅H₈ β -Methyl- α,γ -butadien (Isopren), Pyrochem. Darst. aus Terpenen 2 2212.
C₅H₁₀ β -Methyl- β -butylen (Trimethyl-äthylen), Pyrochem. B. aus Terpenen 2 2214.
cyclo-Pentan, Verss. zur katalyt. Dehydrogenisat.; Unterscheid. von *cyclo*-Hexan 3 3124.
C₅H₁₂ *n*-Pentan, Verbb. d. —-Reihe. I. Bromier. von α -Phthalimido-*n*-buttersäure u. -aceton 2 1905; B. bei Einw. von Mg auf Pentamethylen-dibromid 2 1924; B. aus Diäthylketon + Hydrazin 2 2206 Anm.
 β -Methyl-*n*-butan (*i*-Pentan), B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2980.

5 II

- C₅H₄O₂** Pyron-1,4, Spektrochem. Verh. 3 3688.
 Furan-aldehyd-2 (Furfuro), Kondensat.: mit K-[Bromacetat] + KCN 1 275; mit Cinnamal-aceton 2 2701.
C₅H₄O₃ Furan-carbonsäure-2 (Brenzschleimsäure). — Methylester, Spektrochem. Verh. 3 3689.
C₅H₄O₅ β,γ -Oxido- α -propylen- α,α -dicarbonsäure. — Diäthylester, Erkenn. d. »Oxo-2-*cyclo*-propan-dicarbonsäureesters-1.1« als — 2 1759.
 Oxo-2-*cyclo*-propan-dicarbonsäure-1.1. — Diäthylester (von Benary), Erkenn. als β,γ -Oxido- α -propylen- α,α -dicarbonsäureester 2 1759.
 [β,γ -Dioxy- α -propylen- α,α -dicarbonsäure]- γ -lacton (*enol*-Tetronsäure-carbonsäure-3). — Methylester, B., E., A., Cu-Salz 2 1761.
C₅H₄N₄ Purin, Hypokaffein u. sein Abbau; Verlauf d. Umwandl. von — in Allantoin-Derivv. 1 282, 291; Abscheid. d. —-Nucleotide aus Hefe-Nucleinsäure; Verh. geg. Säuren u. Trenn. von d. Pyrimidin-Nucleotiden 1 1028; Verh. d. —-Derivv. geg. N₂O₃ u. volumetr. N-Bestimm. 2 1684.
C₅H₅N Pyridin, Verwend. als Lösungsmittel für Blut 1 26; Synth. von — Derivv. aus α,β -Dichlor-äther u. β -Amino-crotonsäureester 1 489; Konstitut. d. —-Farbstoffe; Oxydat. d. —-alkylhaloide 1 684; Verwend. zur Verseif. von Carbalkyloxy-Derivv. 1 702; *quart.* Ammoniumchloride aus Diphenyl-carbaminsäurechlorid u. —; Umwandl. von Säurechloriden in -anhydride dch. Ätzalkalien + — 2 1584; Molgew. organ. Ammoniumhaloide in — 2 1782; Deut. d. Chromoisomerie von —-Salzen als Valenzisomerie; Zahl d. chromoisomer. —-salze, spektrochem. Verh. u. Konstitut. 2 1783, 1799, 1801, 1818; (Berichtig.) 3 3293; katalyt. Redukt. 2 1993; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs in organ. Verbb. mit C₂H₅.MgJ u. — 2 2048.
 — Hexachloro- u. Hexabromo-rutheneat, B., E., A. 1 307. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 311. — Verb. mit PtCl₄, B. aus *cis*- u. *trans*-Dichloro-disulfamino-kaliumplatinit, E., A. 3 3118.
C₅H₆O Methyl-2-furan (Sylvan), B. aus d. Carbonsäure-3 1 496.
C₅H₆O₂ [Furyl-2]-carbinol (Furfur-alkohol), Spektrochem. Verh. 3 3205.
 δ -Oxy- α,γ -butadien- α -aldehyd (*enol*-Glutaconaldehyd), B. aus Pyridiniumhydroxyd-[carbonsäure-1-diphenylamid], Isolier. als Dianilid 2 1587, 1592.

C₅H₆O₂ *α*-Oxo-*α*-butylen-*β*-carbonsäure (Äthylketen-carbonsäure). — Äthylester, Polymerisat. u. Rückbild. aus d. Diäthyl-1.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan-dicarbonsäureester-1.3 **1** 521, 527.

[*β*,*γ*-Dioxy-*α*-butylen-*α*-carbonsäure]-*γ*-lacton(*γ*-Methyl-tetronsäure), B., E., A. **2** 1763.

C₅H₆O₄ *cis-α*-Propylen-*α*,*β*-dicarbonsäure (Citraconsäure), Nicht-Bild. bei d. Einw. von ultraviolett. Licht auf Mesaconsäure (Berichtig.) **1** 638, 661.

trans-α-Propylen-*α*,*β*-dicarbonsäure (Mesaconsäure), Einw. d. ultraviolett. Licht **1** 638, 661.

α-Propylen-*α*,*γ*-dicarbonsäure (Glutaconsäure), Addit. von Brom u. Überf. in Pyromellitsäure **1** 137. — Diäthylester, B. aus d. Einw.-Prod. von Diazoessigsäure- auf Acrylsäureester **3** 3714.

cyclo-Propan-dicarbonsäure-1.2. — Diäthylester, Kondensat. mit Bernsteinsäureester u. Rückbild. aus d. Spirocyclan **1** 1018.

C₅H₆O₅ *α*-Oxo-propan-*α*,*γ*-dicarbonsäure (*α*-Oxo-glutarsäure). — Diäthylester, B., E., A. **2** 1571.

β-Oxo-propan-*α*,*γ*-dicarbonsäure (Aceton-dicarbonsäure). — Diäthylester, Einw. von Diazoniumsalzen u. Hydrazin **3** 2838.

C₅H₆O₆ [Epiarabo-*α*,*β*,*γ*-trioxy-glutarsäure]-lacton, B., E., A. **1** 364.

C₅H₇N Methyl-2-pyrrol, B. aus d. Carbonsäure-**3** **1** 496.

C₅H₈O *cyclo*-Pentanon, B. aus d. Mg-Deriv. d. *α*,*δ*-Dibrom-*n*-butans u. CO₂, E. **2** 1622.

C₅H₈O₂ Methyl-[*β*-oxy-*α*-propenyl]-keton (*enol*-Acetyl-aceton), B., E., A., Ketisier. **2** 2771.

Bis-acetyl-methan (Acetyl-aceton), B., E., A. d. Zn-, Cd- u. Co-Acetyl-acetonats **2** 1870 Anm., 1873; Verh. geg. alkoh. Bromlsg. **2** 2721: Einfl. d. Temp. auf d. Keto-Enol-Gleichgew. **2** 2732; Enolformen d. — **2** 2771. — Kobalt-bis-acetylacetonato-dinitrite, B., E., A. **2** 1870.

γ-Butylen-*α*-carbonsäure (Allyl-essigsäure), B. aus *γ*-Butylenyl-magnesiumbromid, E., A. **3** 3704.

β-Methyl-*α*-propylen-*α*-carbonsäure (*β*,*β*-Dimethacrylsäure), Überf. in d. Chlorid u. Anilid; Halogenderiv. **2** 1636. — Äthylester, Darst., Überf. in *α*-Brom- — **2** 1635.

C₅H₈O₃ *α*-Äthoxy-äthylen-*α*-carbonsäure (*α*-Äthoxy-acrylsäure). — Äthylester, B., E., spektrochem. Verh. **3** 3524.

β-Äthoxy-äthylen-*α*-carbonsäure (*β*-Äthoxy-acrylsäure). — Äthylester, B., E., spektrochem. Verh. **3** 3521.

α-Methyl-*β*-oxo-*n*-buttersäure (*α*-Methyl-acetessigsäure). — Methylester, Rk. mit *α*-Brom-propionsäureester **2** 2192.

γ-Oxo-*n*-valeriansäure (Lävulinsäure), B. aus Nerol u. Geraniol, Bestimm. **2** 2592. — Äthylester, Eig., spektrochem. Verh. **3** 3533.

C₅H₈O₄ Propan-*α*,*α*-dicarbonsäure (Äthyl-malonsäure), B. aus Diäthyl-1.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan-dicarbonsäureester-1.3, E. **1** 522, 528.

Propan-*α*,*γ*-dicarbonsäure (Glutarsäure), B. aus *δ*-Hexylen-*α*-carbonsäure, E., A. **1** 1047.

C₅H₈O₅ *l*-Arabonsäure-lacton, B., E., Acetylier. u. Überf. in *α*,*α*-Diaryl-arabite **3** 3543, 3548.

- C₅H₈O₆** α,γ -Dioxy-propan- α,γ -dicarbonsäure (α,γ -Dioxy-glutarsäure), Bemerkk. zu Angaben von Nef 1 110.
- C₅H₈O₇** Epiarabo- α,β,γ -trioxy-glutarsäure, Definit. 1 361; B. aus Epirhodoose; E., A. d. Lactons 1 362.
- Ribo- α,β,γ -trioxy-glutarsäure, Bezeichn. als Epiarabo- α,β,γ -trioxy-glutarsäure 1 361.
- Xylo- α,β,γ -trioxy-glutarsäure, B. aus *i*-Rhodoose; E., A. d. Ba-Salz. 1 820.
- C₅H₈N₃** [β -Imidazolyl-4-äthyl]-amin, Homologe u. Derivv.: Einw. von N₂O₃ 2 1721.
- C₅H₁₀O** β -Methyl-*n*-butyraldehyd (*i*-Valeraldehyd), Einw. von -- + KCN auf Glykokollester 1 41; B. aus Di-*i*-amylsulfoxyd, Überf. in Ag-*i*-Valerianat 3 3387.
- Methyl-*n*-propyl-keton, B. aus Diäthyl-essigsäure bzw. α -Äthyl-acet-essigsäure im tier. Organismus 3 3576.
- Methyl-*i*-propyl-keton, B. aus Trimethyl-äthylenglykol, E., Semicarbazon 2 1283; B. aus d. Verb. C₇H₁₆O₂ (Trimethyl-äthylenglykol-äthyläther?) aus Aceton + Diäthyläther; Semicarbazon 2 1555.
- Diäthyl-keton, Elektrolyt. Redukt. an Pb-Kathoden 1 323, 337; Überf. in *n*-Pentan deh. Hydrazin 2 2206 Anm.
- C₅H₁₀O₂** Methyl- [α -methyl- α -oxy-äthyl]-keton (Trimethylketol), Darst. aus Diacetyl-[methyl-phenyl-hydrazon], E., A., Methyl-phenyl-hydrazon; Kondensat. mit Oxalester 1 405.
- α,α -Dimethyl-propionsäure (Trimethyl-essigsäure, Pivalinsäure), B. aus d. Anilid bzw. aus Pivalophenon-oxim, E., A. d. Cu-Salz. 2 1206.
- α -Methyl-*n*-buttersäure (Methyl-äthyl-essigsäure), B. von Aceton aus — im Tierkörper 3 3578.
- C₅H₁₀O₃** Kohlensäure-diäthylester, B. bei d. Einw. von Na auf Malon-ester 2 1878.
- C₅H₁₀O₄** Methyl-tetrose aus *i*-Rhodoose bzw. *i*-Rhodeonsäure, B., E., Phenyl-benzyl-hydrazon, Oxydat. zu *l*-Weinsäure, Konfigur. 3 3288.
- α,α -Dimethoxy-propionsäure. — Methylester, B., E., spektrochem. Verb. 3 3522.
- C₅H₁₀O₅** *l*-Arabinose, Darst. aus Kirschgummi, E., Überf. in *l*-Arabonsäure u. α,α -Diaryl-arabite 3 3543, 3548.
- Epi-arabinose, Definit. 1 361.
- Epi-xylose, Definit. 1 361.
- Lyxose, Bezeichn. als Epi-xylose 1 361.
- Ribose, Bezeichn. als Epi-arabinose 1 361; Oxydat. von *d*- — mit Brom 1 752.
- C₅H₁₀O₆** *l*-Arabonsäure, B., Überf. in Triacetyl- — -lacton u. α,α -Diaryl-arabite 3 3543, 3548.
- Epi-arabonsäure, Definit. 1 361.
- Ribonsäure, Bezeichn. als Epi-arabonsäure 1 361; B. von *d*- — aus Phospho-*d*- — u. *d*-Rbose, E., A. d. Cd-Salz. 1 752.
- C₅H₁₀N₂** [Diäthyl-amino]-ameisensäurenitril (Diäthyl-cyanamid), Darst. aus techn. Na₂-Cyanamid 3 3151.

$C_5H_{10}Cl_2$ α, ε -Dichlor-*n*-pentan (Pentamethylen-dichlorid), Darst. aus *N*-Benzoyl-piperidin 2 1469.

$C_5H_{10}Br_2$ α, ε -Dibrom-*n*-pentan (Pentamethylen-dibromid), Einw. von Mg u. Allylbromid 2 1885; Einw. von Mg 2 1923.

$C_5H_{10}J_2$ α, ε -Dijod-*n*-pentan (Pentamethylen-dijodid), Rk. mit $AgNO_3$ 2 2530.

$C_5H_{11}N$ Pyridin-hexahydrid (Piperidin), Katalyt. Wirk. bei d. Kondensat. von Benzaldehyd mit [Nitro-4-phenyl]-essigsäure 1 1107; B. aus ε -Oxy- bzw. ε -Jod-*n*-amylamin 2 2531.

$C_5H_{12}O_2$ β -Methyl- β, γ -dioxo-*n*-butan (Trimethyl-äthylenglykol), Photochem. B. aus Aceton + Äthylalkohol, E., A., Umwandl. in Methyl-*i*-propyl-keton 2 1282.

Diäthoxy-methan (Methylenglykol-diäthyläther), B. aus d. Addit.-Prodd. d. α -Chlorketone mit Hexamethylen-tetramin 2 1544.

$C_5H_{12}O_5$ Arabit, Synth. von α, α -Diaryl- — 3 3543.

Epi-arabit, Definit. 1 361.

Ribit, Bezeichn. als Epi-arabit 1 361.

$C_5H_{12}S$ [γ -Metho-*n*-butyl]-mercaptan (*i*-Amylmercaptan), B. aus Di-*i*-amyl-sulfoxyd; E., A. d. Hg Cl-Deriv. 3 3586.

$C_5H_{13}N$ [γ -Metho-*n*-butyl]-amin (*i*-Amylamin), Molgew. d. Salze in $CHCl_3$ 2 1778; Einw. von Alloxan 3 3146. — Hydrochlorid, Spektrochem. Verh. d. Lsgg. 3 3292.

$C_5H_{14}Si$ Trimethyl-äthyl-silican, B., E., A. 2 2643.

5 III

$C_5H_3O_5N_3$ [Dioxo-2.4-imidazol-tetrahydrid]-[dioxo-2'.4'-oxazol-tetrahydrid]-spiran-5.5' (Kaffolid), — Abbau: d. Diäthyl-7.9-[harnsäure-glykols-4.5] 2 1511; d. Dimethyl-3.7-harnsäure u. d. Theobromins 2 1524.

$C_5H_4ON_4$ Oxy-6-purin (Hypoxanthin), Abspalt. aus Inosinsäure 1 748.

$C_5H_4O_2S$ Thiophen-carbonsäure-2, B. aus α -Thienyl- $[\beta, \beta$ -disulphydryl-vinyl]-keton 2 1698.

$C_5H_4O_3N_4$ Trioxy-2.6.8-purin (Harnsäure), Verlauf d. B. von Allantoin bzw. dess. Derivv. aus — u. ihr. Homologen 1 291.

$C_5H_4O_4N_2$ Methyl-1-tetraoxo-2.4.5.6-[pyrimidin-hexahydrid] (Methyl-alloxan), Kondensat. mit Methyl-harnstoff 2 1526.

$C_5H_4O_4N_4$ [Spiro-5.5-dihydantoin], Definit., Derivv. 1 285.

$C_5H_5ON_5$ Amino-3-oxy-6-purin (Guanin), Einw. von N_2O_3 , volumetr. N-Bestimm. 1684.

$C_5H_5O_2N$ Pyrrol-carbonsäure-2, Verss. zur Umwandl. in Prolin; Darst., Rk. mit $FeCl_3$, Einw. von PCl_5 ; Kuppel. d. Chlorids mit Glycin; Überf. in d. Amid, Anilid u. d. Methylester u. Redukt. dess. 3 3166.

$C_5H_5O_4N$ [γ -Amino- β -oxy- α -propylen- α, α -dicarbonsäure]- γ -lactam (Tetramsäure- α -carbonsäure), B., E., A., CO_2 -Abspalt. 2 1763. β, γ -Oxido- α -propylen- α -carbonsäure- α -[carbonsäure-amid]. — Äthylester, Erkenn. d. »*O*-Äthyl-tetronsäure- α -[carbonsäure-amids]« als —; Überf. in Tetramsäure 2 1760.

$C_5H_5O_5N$ β, γ -Oxido- α -propylen- α -carbonsäure- α -hydroxamsäure. — Äthylester, Erkenn. d. »*O*-Äthyl-tetronsäure- α -hydroxamsäure« als — 2 1760.

$C_5H_5O_2Cl$ β -Oxo- γ -chlor-propan- α,α -dicarbonsäure ([Chlor-acetyl]-malonsäure) bzw. β -Oxy- γ -chlor- α -propylen- α,α -dicarbonsäure. — Diäthylester, Konstitut. d. Verb. $C_9H_{12}O_5$ aus — 2 1759.

$C_5H_5ON_2$ Pyrrol-[carbonsäure-2-amid], B., E., A. 3 3169.

$C_5H_5O_2N_2$ [Imidazolyl-4]-essigsäure, Deriv., Überf. in [Imidazolyl-4-methyl]-amin 2 1721.

$C_5H_5O_2Cl_2$ Propan- α,γ -bis-[carbonsäure-chlorid] (Glutarsäuredichlorid), Einw. auf Na-Acetessigester 2 2427.

$C_5H_5O_3N_2$ Dimethyl-1.3-trioxo-2.4.5-[imidazol-tetrahydrid] (Dimethyl-1.3-parabansäure, Cholestrophan), B. aus Kaffolin u. Acekaffin 1 288.

[Oxy-5-pyrazolyl-3]-essigsäure. — Äthylester, Darst., E., Einw. von Diazoniumsalzen 3 2844.

$C_5H_5O_4Br_2$ α,β -Dibrom-propan- α,γ -dicarbonsäure (α,γ -Dibrom-glutarsäure), Darst., E., Überf. in Pyromellitsäure; Verh. geg. NH_3 , $NaNH_2$, K-Phthalimid u. KOH; Tetramethylester, Anhydrid 1 135.

C_5H_7OCl β -Methyl- α -propylen- α -[carbonsäure-chlorid], Darst., E., Umwandl. in d. Anilid 2 1636.

$C_5H_7O_2Cl$ [γ -Oxy- δ -chlor- n -valeriansäure]-lacton, Darst. 2 1508.

$C_5H_7O_2Br$ β -Methyl- α -brom- α -propylen- α -carbonsäure (α -Brom-dimethacrylsäure), Darst., Einw. von $SOCl_2$ 2 1635.

$C_5H_7O_3N$ d -Oxo-5-[pyrrol-tetrahydrid]-carbonsäure-2 (d - α -Pyrrolidon- α' -carbonsäure), Darst., E., A. d. Methyl- u. Äthyl-esters, Rückverwandl. in d -Glutaminsäure, Überf. in d. Amid u. in *racem.* Prolin 2 1332.

$C_5H_7O_4N_3$ Methyl-1-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], B., E., A., Oxydat. 2 1531.

$C_5H_5ON_2$ β -[Imidazolyl-4]-äthylalkohol, B., E., A. von Salzen, Einw. von HNO_3 2 1723.

$C_5H_5ON_4$ [Imidazolyl-4]-essigsäure-hydrazid, B., E., A., Salze, Überf. in d. Urethan u. [Imidazolyl-4-methyl]-amin 2 1722.

$C_5H_5O_2N_2$ d -Oxo-5-[pyrrol-tetrahydrid]-[carbonsäure-1-amid], B., E. 2 1335.

$C_5H_5O_2Br_2$ β -Methyl- α,β -dibrom- n -buttersäure. — Äthylester, Darst., Überf. in α -Brom-dimethacrylsäure 2 1635.

$C_5H_9O_2N$ β -Oximino- γ -oxo- n -pentan ([Acetyl-propionyl]- γ -oxim), Redukt. von — + Acetessigester 2 2763.

β -[Methyl-amino]- α -propylen- α -carbonsäure. — Äthylester, Einw. von α,β -Dichlor-äther 1 493.

[Pyrrol-tetrahydrid]-carbonsäure-2 (*racem.* Prolin), Überf. d. d -Glutaminsäure bzw. d. d - α -Pyrrolidon- α -carbonsäureesters in —; E., A. d. Cu-Salz. 2 1332; Darst. 2 1508.

$C_5H_5O_2Br$ α -Methyl- α -brom- n -buttersäure. — Äthylester, Kondensat. mit Toluol (+ $AlBr_3$) 2 1224.

β -Methyl- α -brom- n -buttersäure. — Äthylester, Überf. in Dimethacrylsäureester 2 1635.

$C_5H_9O_2N_3$ Kaffolin, Erkenn. als Trimethyl-1.3.6-allantoin 1 283, 298, 302.

- C₅H₉O₃N** Oxy-4-[pyrrol-tetrahydrid]-carbonsäure-2 (γ -Oxy-prolin), Darst. 2 1508.
- C₅H₉O₄N** α -Amino-propan- α,γ -dicarbonsäure (Glutaminsäure), Überf. von *d*- in α -Pyrrolidon- α' -carbonsäure(ester) u. Prolin 2 1332; Verb. mit Äthyl-metaphosphat 2 2086.
- C₅H₁₀O₂N₂** α,ϵ -Bis-oximino-*n*-pentan (Glutaraldehyd-dioxim). B. aus α,ϵ -Dinitro-*n*-pentan, E., A. 2 2533.
- C₅H₁₀O₃N₂** Methyl- $[\beta$ -methyl- α -imino- β -nitro-*n*-propyl]-äther. — Hydrochlorid, B., E., A., Verseif. 3 2895.
- C₅H₁₀O₄N₂** α,ϵ -Dinitro-*n*-pentan, B., E., A., Na-Verb., Bromier., Kupfel. mit Diazoniumsalzen, Redukt. 2 2530.
 α,ϵ -Bis-[nitrosyl-oxy]-*n*-pentan (Pentamethylen-dinitrit), B. aus α,ϵ -Dijod-*n*-pentan u. AgNO₂, E. 2 2530.
 Salpetrigsäure- $[\epsilon$ -nitro-*n*-amyl]-ester, B., E. Redukt. 2 2531.
- C₅H₁₁ON** Methyl- $[\alpha$ -amino-*i*-propyl]-keton, B., E., A. von Salzen, Benzoyl- u. Phthalyl-Deriv., Überf. in Hexamethyl-[pyrazin-dihydrid] 1 62.
 Ameisensäure- $[\beta$ -metho-*n*-propyl]-amid; Spektrochem. Verh. 3 3200.
- C₅H₁₁O₂N** [*n*-Butyl-amino]-ameisensäure, Spektrochem. Verh. d. Ester 3 3201.
 $[(\alpha$ -Metho-*n*-propyl)-amino]-ameisensäure, Spektrochem. Verh. d. Ester 3 3201.
 $[(\beta$ -Metho-*n*-propyl)-amino]-ameisensäure, Spektrochem. Verh. d. Ester 3 3201.
 $[\text{Diäthyl-amino}]$ -ameisensäure. — Diäthylamin-Salz, B., E., A., Verh. beim Erhitzen. 3 3484. — Äthylester, Spektrochem. Verh. 3 3201.
 β -Methyl- α -amino-*n*-buttersäure (Valin), Rk. mit Äthyl-metaphosphat 2 2086.
 Amino-ameisensäure- $[\beta$ -metho-*n*-propyl]-ester (*i*-Butyl-urethan), Schmp. 1 1002; spektrochem. Verh. 3 3201.
- C₅H₁₁O₃P** *d*-Ribose-phosphorsäure, Darst. aus Inosinsäure; E., A. d. Ba-Salz., Oxydat. 1 748.
- C₅H₁₁O₃P** Phospho-*d*-ribonsäure, B. aus *d*-Ribose-phosphorsäure, E., A. von Salzen, Lacton, Spalt. 1 749.
- C₅H₁₁NCl₃** $[\gamma$ -Metho-*n*-butyl]-dichlor-amin, Spektrochem. Verh. 3 3203.
- C₅H₁₁Cl₃Si** $[\gamma$ -Metho-*n*-butyl]-trichlor-silican, Sdp., Rk. mit CH₃. MgBr 2 2648.
- C₅H₁₂ON₂** *N,N'*-Diäthyl-harnstoff, B. aus $[\text{Diäthyl-1,3-oxy-5- u. -äthoxy-5-hydantoyl-5}]$ -amid 2 1520; B. aus äthyl-carbaminsäur. Äthylamin; Einw. von Wasser 3 3482.
- C₅H₁₂O₂Mg₂** *n*-Pentan- α,ϵ -dimagnesiumhydroxyd. — Dibromid, B., Einw. von H₂O, Ketonen u. Aldehyden 2 1925.
- C₅H₁₂NJ** $[\epsilon$ -Jod-*n*-amyl]-amin, B., E., Überf. in Piperidin 2 2531.
- C₅H₁₂Cl₂Si** Äthyl-*n*-propyl-dichlor-silican, B., E., A., Rk. mit CH₃. MgBr 2 2647.
- C₅H₁₃ON** ϵ -Amino-*n*-amylalkohol, B., E., A., Salze, Benzoylier., Einw. von HJ 2 2531.
 Trimethyl-vinyl-ammoniumhydroxyd (Neurin). — Hyperchlorat, Darst., E., A., Verwend. zum Nachweis d. Neurins 2 1769.

$C_5H_{14}O_4N_2$ Trimethyl- $[\beta$ -(nitro-oxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd.
— Hyperchlorat (Cholinnitrat-perchlorat), B., E., A., Nachweis
d. Cholins als — 2 1767.

$C_5H_{15}O_2N$ Trimethyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd (Cholin). — Hyperchlorat, Darst., E., A., Einw. von HNO_3 u. Verwend.
d. Cholinnitrat-perchlorats zum Nachweis d. Cholins 2 1766.

5 IV

C_5H_4ONCl Pyrrol-[carbonsäure-2-chlorid], B., E., A., Einw. von
Methylalkohol 3 3167.

C_5H_5OClBr β -Methyl- α -brom- α -propylen- α -[carbonsäure-chlorid], Darst., Einw. von Anilin u. Metallen 2 1635.

$C_5H_8O_4N_2Br_4$ α, ϵ -Dinitro- $\alpha, \alpha, \epsilon, \epsilon$ -tetrabrom-*n*-pentan, B., B., A.
2 2530.

$C_5H_{10}O_4ClP$ Orthophosphorsäure-allyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester, B.,
E., A. d. Ba-Salz. 2 2084.

$C_5H_{12}ONBr$ Trimethyl- $[\alpha$ -brom-vinyl]-ammoniumhydroxyd. —
Hyperchlorat, B., E., A. 2 1770.

$C_5H_{12}OSHg$ $[\gamma$ -Metho-*n*-butylthio]-quecksilberhydroxyd. —
Chlorid, B., E., A. 3 3586.

$C_5H_{14}ONBr$ Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumhydroxyd. —
Hyperchlorat, B., E., A. 2 1770.

 C_6 -Gruppe.

C_6H_6 Methylen-5-[*cyclo*-pentadien-1.3] (Fulven), Spektrochem. Verh.
d. —-Derivv. 3 3687.

Benzol. Kondensat. mit α -Methyl- α -phthalimido-propionylchlorid 1 60;
Abspalt. aus Methyl-äthyl-diphenyl-phosphoniumhydroxyd 1 357; Mol-
dispers. d. —-Derivv. 1 597 Anm.; B. von — u. hydriert. — bei d.
Redukt. von Phenol bzw. *cyclo*-Hexanon mit $Ni + H_2$ 1 668; antikatalyt.
Wirk. bei Redukt. in Ggw. von Pd 1 1017; Darst. von höher.
Phosphorsulfiden in — u. dess. Homologen 2 1231, 1725; Zerfallsgeschwindigk. *quart*. Ammoniumsalze in — bzw. — + ander. organ. Solvenzien 2 1406; Keto-Enol-Gleichgew.: d. Oxalbernstein-, Phenyl-formyl-essig- u. Formyl-malonester in — 2 1566; d. Acetessigesters in — 2 2723; d. Mesityloxyd-oxalesters in — 2 2778; Farbe u. spektrochem. Verh. d. —-Derivv. 2 1944; katalyt. Redukt. u. Oxydat. von — u. —-Derivv. 2 1986, 1992, 3 3180; —-Problem: Vers. zur Synth. von [Propenyl-1.8-naphthalin]-Derivv. 2 2091, 2785, 3 2971; Einw. von Dicyan u. Acyleyaniden (+ $AlCl_3$); Vergl. mit Toluol u. Äthyl- —; Kritik d. —-Theorien 2 2455, 2461, 2466; Regelmäßigk. bei Substitut. d. —-Kerns 2 2504, 3 3179; (Antwort an Obermiller) 3 3556; katalyt. B. aus u. Redukt. zu *cyclo*-Hexan 3 3121; Rk. mit Sebacylchlorid 3 3185; Konstitut.; Vergl. mit Octatetraen 3 3428; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.

Semibenzol, Carbonsäure d. —-Gruppe 1 588; Chlorderivv. von hydroaromat. Ketonen u. —-Derivv. 1 788; Kohlenwasserstoff C_6H_{12} d. —-Reihe 2 1595.

C₆H₈ *cyclo*-Hexadien-1.5 (Benzol-dihydrid-1.2). B., E., A., opt. u. spektrochem. Verh. (Bemerkk. geg. Brühl bzw. Harries u. Splawa-Neyman), Addit. von HBr 2 2312.

cyclo-Hexadien-1.4 (Benzol-dihydrid-1.4), Spektrochem. Verh. 2 2314.

C₆H₁₀ α,ϵ -Hexadien (Diallyl), B. aus Allylbromid + Na 2 2392.

cyclo-Hexen (Benzol-tetrahydrid), B. bei d. Redukt. von Phenol mit Ni + H₂, katalyt. Oxydat., E., A., B. aus Chlor-1-*cyclo*-hexen-1 1 668, 672, 674; spektrochem. Verh. 2 2314.

C₆H₁₂ Methyl-*cyclo*-pentan, B. bei katalyt. Redukt. d. Methyl-3-*cyclo*-pentanons-1. E. 2 2781; katalyt. B. aus *cyclo*-Hexan, E., A. 3 2991; Verss. zur katalyt. Dehydrogenisat.: Unterscheid. von Methyl-*cyclo*-hexan 3 3124.

cyclo-Hexan (Benzol-hexahydrid, Hexanaphthen), B. bei d. Redukt. von Phenol u. *cyclo*-Hexanon mit Ni + H₂, katalyt. Oxydat., E., A. 1 668, 671; katalyt. Darst. aus Benzol 2 1992; B. von — u. —-Homologen bei d. Polymerisat. d. Äthylens 3 2986; katalyt. Zers. u. Iso-merisat. 3 2987; katalyt. Oxydat. zu u. Rückbild. aus Benzol: Unterscheid. von *cyclo*-Pentan 3 3121.

C₆H₁₄ *n*-Hexan, Keto-Enol-Gleichgew.: d. Acetessigesters in — 2 2723; d. Benzoyl-essigester in — 2 2731; B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2980; Verss. zur katalyt. Dehydrogenisat. 3 3124; katalyt. Zers. 3 2987.

6 II

C₆H₄O₂ Benzochinon-1.2 [Dioxo-5.6-*cyclo*-hexadien-1.3], B., E., Konstitut. d. gelb. u. rot. Modifikat.; Derivv. 2 2171; Auffass. d. gelb. Modifikat. als Hydrat od. Ätherat 2 2632; Addit. von HCl, Chlorier. 2 2186.

Benzochinon-1.4 (Dioxo-3.6-*cyclo*-hexadien-1.4), Konstitut. d. chinhydron-artig. Derivv. d. — 2 1504; Küpenfarbstoff aus — u. Benzidin 2 1648; Erklär. d. Rk. zwisch. — u. HCl; Einw. auf Chlor-hydrochinon 2 1700; Einw. auf Dialursäure 2 2155; B. bei Einw. von Azodicarbonsäureester auf Hydrochinon 3 3022; Oxydat. von Aminosäuren dch. — 3 3145; Fluorescenz in d. —-Reihe; B. d. Dicyan-2.5-dioxy-3.6-—; Konstitut. d. leuchtend. u. nicht-leuchtend. —-Derivv. 3 3469; Kondensat. mit Indolen u. Pyrrolen mit β -ständig. Wasserstoff, Rk. mit *N*-Methylanilin, Chinolin- u. *p*-Toluchinolin-tetrahydrid 3 3605, 3616.

C₆H₄O₃ Oxy-3-benzochinon-1.2 (von Perkin u. Steven), Konstitut. 2 2180.

Oxy-2-benzochinon-1.4, B., E., A., Verb. mit Oxy-hydrochinon 2 2180.

C₆H₄Cl₂ Dichlor-1.4-benzol, Nitrier. 3 3730; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.

C₆H₅Cl Chlor-benzol, Darst. aus Anilin 1 251; spektrochem. Verh. 3 3191.

C₆H₅Br Brom-benzol, Spektrochem. Verh. 3 3191.

C₆H₅J Jod-benzol, Spektrochem. Verh. 3 3191.

C₆H₆O Oxy-benzol (Phenol), Rk. mit POCl₃ 1 633; Redukt. mit Ni + H₂, katalyt. B. aus *cyclo*-Hexanon 1 668, 671; Molgew. organ. Ammoniumhaloide in — 2 1782; Einw. auf *O*-Methyl- u. *O*-Äthyl-cumarsäure-dibromid 2 1838, 1852; Kondensat. mit Anisaldehyd-cyanhydrin 2 1862;

- Abspalt. aus Phenyl-bis-[oxy-4- u. -äthoxy-4-phenyl]-acetonitril **2** 2473; B. aus *symm.* Tetraphenyl-diphenoxy-äthan u. Diphenyl-diphenoxy-methan **2** 2551; Kondensat. mit *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril, sowie Mandelsäurenitril **2** 2598, 2615, 2616; spektrochem. Verb., Konstantt. **3** 3191, 3207; Einw. von PSCl_3 **3** 3754; Zahl d. Krystallgruppen u. instabilen Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624.
- C₈H₆O₂** Dioxy-1.2-benzol (Brenzcatechin), Überf. in Chloraceto-— **2** 1548; Oxydat. zum *o*-Chinon **2** 2173; vgl. dazu **2** 2632; Chlorier.: Einw. von SOCl_2 **2** 2182; Kondensat. mit *p*-Methoxy-mandelsäurenitril **2** 2604. — Verb. mit Phenazin, B., E. **2** 2407.
- Dioxy-1.3-benzol (Resorcin), Konstitut. u. Darst. d. Nitro-4-—; Benzoylier. **1** 753; Kuppel. mit diazot. Anilin u. Amino-resorcin-dimethyl-äther **2** 2386. — Verb. mit Phenazin, B., E., A. **2** 2407.
- Dioxy-1.4-benzol (Hydrochinon), B. von — u. Chlor-— bei d. Rk. zwisch. Benzochinon-1.4 u. HCl ; Einw. von Chlor-2-benzochinon-1.4 **2** 1700; Oxydat. dehydrat. Azodicarbonsäureester **3** 3022; B. bei d. Kondensat. von *p*-Benzochinon mit Indolen u. Pyrrolen; Bestimm. **3** 3608. — Verb. mit Phenazin, B., E., A. **2** 2407.
- C₆H₆O₃** Trioxy-1.2.3-benzol (Pyrogallol), Kondensat. mit Thiosalicylsäure **2** 2148; Oxydat. **2** 2180.
- Trioxy-1.2.4-benzol (Oxy-hydrochinon), Oxydat. **2** 2180.
- Trioxy-1.3.5-benzol (Phloroglucin), B. aus d. Trioxo-2.4.6-*cyclohexan*-dicarbonsäure-1.3-[α -oxo-propionsäure]-5-triäthylester u. aus d. Lactonsäure-triäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ aus Malonester **2** 1880, 1884; B. aus Fagara-Bergapten **3** 3329.
- Methyl-2-furan-carbonsäure-3, B. aus d. Äthylester, E., A., CO_2 -Abspalt. — Äthylester, B. aus α, β -Dichlor-äther u. Acetessigester, E., Verseif. **1** 496.
- C₆H₆O₅** α, γ, δ -Trioxo-*n*-pentan- α -carbonsäure (Diacetyl-oxalsäure). — Äthylester, B., E., A. von Arylhydrazonen d. — u. Überf. in Indolderiv. **1** 265.
- [β, γ -Dioxy- α -butylen- α, α -dicarbonsäure]- γ -lacton (γ -Methyl-tetronsäure- α -carbonsäure). — Äthylester, B., E., A., Salze, CO_2 -Abspalt. **2** 1762.
- C₆H₆O₆** *cyclo*-Propan- α, β, γ -tricarbonsäure. — Triäthylester, B. aus Glyoxylsäure-ester-oxaleessigsäureester-azin (nach Buchner Pyrazolintricarbonsäureester-3.4.5) **3** 3714.
- C₆H₆O₇** α -Oxo-propan- α, β, γ -tricarbonsäure (*keto*-Oxal-bernsteinsäure). — Triäthylester, B., E., A. von Salzen; Eintl. d. Solvenzien auf d. Keto-Enol-Gleichgew.; Umwandl. in α -Amino-glutacon- β -carbonsäureester u. α -Oxo-glutarsäureester; Phenylhydrazon, Addit. von Diphenylhydrazin u. NH_2OH **2** 1563.
- α -Oxy- α -propylen- α, β, γ -tricarbonsäure (*enol*-Oxal-bernsteinsäure). — Triäthylester, B., E., A. von Salzen, Isomerisat. **2** 1564.
- C₆H₆N₂** Diimino-3.6-*cyclohexadien*-1.4 (Benzochinon-1.4-diimid), Konstitut. d. Chinhydrons aus — u. Benzidin; Bemerkk. geg. M. M. Richter; Verb. mit Nitro-4-phenol **2** 1504; Verb. mit Diamino-1.4-benzol **3** 3466.

- C₆H₆N₄** Tris-[cyan-methyl]-amin (Nitrilo-acetonitril), Verlauf d. B. aus Methylen-cyanhydrin + NH₃ 1 45.
- C₆H₆S** Phenylmercaptan (Thio-phenol), Kondensat. mit Gallussäure 2 2147; spektrochem. Verb., Konstantt. 3 3191, 3207; Rk. mit *N*-[β -Brom-äthyl]-phthalimid 3 3632; B. bei d. elektrolyt. Redukt. d. Rhodan-benzols 3 3637.
- C₆H₆S₂** Dimercapto-1,3-benzol (*m*-Phenylene-dimercaptan), Einw. von Chlor 1 770.
- C₆H₇N** Methyl-2-pyridin (α -Picolin). — Hexachloro-osmeat, B. E., A. 1 311. — Hexachloro- u. Hexabromo-rutheneat, B., E., A. 1 308.
- Phenyl-amin (Anilin), Verb. geg. TiO₃ 1 228; Oxydat. d. —. II. Konstitut. d. Einw.-Prodd. von HBrO₃ u. Persulfaten 1 229; III. Einw. von PbO₂; Erkenn. d. »Amino-2-benzochinon-1,4-bis-phenylimids-1,4« von Börnstein als Amino-2-anilino-5-benzochinon-1,4-bis-phenylimid-1,4 3 3030; Darst. von Chlor-benzol aus — 1 251; B. aus *symm.* Triphenyl-biuret 1 501; Einw. auf Phenyl-keton 1 537; Einw. auf Benzilid 1 544; Einw. auf Thiobiazolon-anile, Endoxy-dihydro-triazolymercaptane u. Urazole 1 561, 572; quantit. Untersuch. üb. d. Nitrier. d. — u. sein. Acyl-deriv.: Verb. d. Nitrats geg. absol. HNO₃ u. Acetanhydrid 1 704, 709, 723; Theoret. üb. Nitrier. 3 3561; B. aus *N,N*-Diäthyl-*N'*-phenyl- u. *N*-Äthyl-*N'*-phenyl-*N*-[α -phenyl-äthyl]-hydrazin 1 902; Einw. auf α,ϵ -Dibrom-*n*-hexan 1 1045; B. aus Salzen d. [Amino-4-phenyl]-arsentrihaloide; Verb. mit AsCl₃ 1 1071; Küpenfarbstoff aus — u. α -Naphthochinon 2 1648; Einw. auf *p*-Tolyl-[β,β -disulphydryl-vinyl]-keton 2 1696; pyrochem. B. aus [Oxy-3'-indazolyl-2']-2-benzoesäure 2 1974; katalyt. Redukt. 2 1993; —Schwarz. V. Konstitut. u. Bestimm. d. — u. sein. Zwischenstufen: Nomenklatur; Bemerk. geg. Green u. Woodhead 2 2162; B. bei Einw. von BaO u. Ba(OH)₂ auf Nitrobenzol 2 2402; Verwend. zur Trenn. bzw. Bestimm. von Akeleyaniden u. Nitrilen 2 2456; Addit. an Azodicarbonsäureester 3 3019; Einw. auf Dehydro-[benzoyl-essigsäure] 3 3648; spektrochem. Verb. 3 3191; Rk. mit [Methyl-2'-indolyl 3']-2-benzochinon-1,4 3 3617; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen: mol. Oberflächen-Energie 3 3624; Einw. auf Dinitro-1,3-dichlor-2,5-benzol, Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[dinitro-2',6'-chlor-4'-phenyl]-ester u. Dinitro-1,3-dichlor-5,6-benzol 3 3733. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 309. — Verb. mit Nitro-benzol, Spektrochem. Nachweis 1 268, 548, 1169. — Verb. mit Triäthyl-zinnjodid, B., E. 2 1273.
- C₆H₈O** Dimethyl-2,5-furan, Spektrochem. Verb. 3 3205.
- C₆H₈O₂** Dimethyl-1,3-dioxo-2,4-*cyclo*-butan, B., E. 1 535, 542.
Dimethyl-1,3-oxo-4-oxy-2-*cyclo*-buten-1, B. aus Methyl-keton, E., A. 1 535, 542.
- C₆H₈O₅** Verb. C₆H₈O₅, B. aus d. Verbb. C₁₂H₁₈O₁₁ bzw. C₈H₁₀O₆ (aus CO + H₂), E., A. 1 313.
- C₆H₈O₆** Parasaccharon, Darst. aus Parasaccharin, Redukt. 1 112.
- C₆H₈O₈** α,β -Dioxy-propan- α,β,γ -tricarbonsäure (Oxy-citronensäure), Ident. d. »—« aus Parasaccharin mit *L*-Weinsäure 1 112 Anm. 3.

C₆H₈N₂ Diamino-1.2-benzol (*o*-Phenylendiamin), Einw. von Jod 3 3467.

Diamino-1.4-benzol (*p*-Phenylendiamin), Küpenfarbstoffe aus — u. α -Naphthochinon 2 1648; Rk. mit Alloxan 2 2156; Einw. von Jod, Brom u. Cyan; Verb. mit Benzochinon-1.4-diimid 3 3466.

Phenyl-hydrazin, Konstitut. d. Einw.-Prodd. auf Benzanilid-imidechlorid 1 151; Einw. auf Arylazo-4-*i*-oxazolone 1 468; Spalt. von Indigrot-anil-2 mit — 1 348; Einw. auf Thiobiazolon-5-anile-2 u. Endoxy-dihydrotriazolthiole u. Urazole 1 562, 571; Carbamidderiv. d. — 2 1573; Einw. auf Triphenylmethyl 1 1175; Verwend. zum Nachweis chinoid. Verbb.; Einw. auf [Indolo-2.9-anthron] 2 2371, 2377; Bestimm. chinoid. Gruppen mit —: Entgegn. an Willstätter u. Cramer; Autoredukt. u. katalyt. Zersetz. 2 2573; Kondensat. mit *tert*.-Valeryl-essig-, α -propion- u. β -buttersäureester 2 2074; Einw. auf d. Redukt.-Prodd. aus Anilin-Schwarz + TiCl₃ 2 2169; Einw. auf d. Prodd. aus Chloriden zweibas. Fettsäuren u. Na-Malonester bzw. Na-Acetessigester 2 2422 Anm. 2, 2424; Einw. auf Benzal, Fural, u. Anisal-cinnamal-aceton, sowie Brom-alkyloxy-Deriv. d. letzter. 2 2697; Einw. auf α -Arylazo- β -oxo-propan- α,γ -dicarbonsäureester 3 2836; Kuppel. mit Diazo-5-tetrazol 3 2952. — α -Nitro-*i*-butyrat, B., E., A. 3 2897.

C₆H₈N₁₂ Bis-hydrazo-2.4-[amino-6-triazin-1.3.5](?) (Melamazin), B., E., A., Salze, Spalt., Überf. in Melanurensäure. Ammelin u. Ammelid, Oxydat. 2 2713.

C₆H₈S Dimethyl-2.5-thiophen, Spektrochem. Verb. 3 3205.

C₆H₈N Dimethyl-2.5-pyrrol, Spektrochem. Verb. 3 3205; Rk. mit *p*-Chinonen 3 3609, 3615.

C₆H₉Cl Chlor-1-*cyclo*-hexen-1, B., E., A., Redukt. 1 674.

C₆H₉Br Brom-1-*cyclo*-hexen-1, B., E., A., Oxydat., Bromier. 2 2314.
cyclo-Hexadien-1.3-hydrobromid (von Crossley), B., E., A., Dibromid, Oxydat. 2 2315.

C₆H₉Br₃ Tribrom-1.1.2-*cyclo*-hexan, B., E., A. 2 2315.

Tribrom-?-*cyclo*-hexan, B. aus d. *cyclo*-Hexadien-1.3-hydrobromid von Crossley, E., A. 2 2315.

C₆H₁₀O Methyl-3-*cyclo*-pentanon, Katalyt. Redukt. 2 2781.

cyclo-Hexanon, B. bei d. Redukt. von Phenol mit Ni + H₂, Umwandl. in *cyclo*-Hexanol, Phenol u. hydrierte Benzole: Einw. von PCl₅ 1 668, 672.

C₆H₁₀O₂ α,α -Dimethoxy- β -butin (Tetrolaldehyd-dimethylacetal), B., E., Addit. von CH₃ONa, Verseif., Einw. von NH₂.OH 1 1165.

[α -Oxy-*n*-pentan- γ -carbonsäure]-lacton, (α -Äthyl- γ -butyrolacton), B. aus Parasaccharin, Aufspalt. 1 111.

C₆H₁₀O₃ α -Äthoxy- α -propylen- β -carbonsäure (α -Methyl- β -äthoxy-acrylsäure). — Äthylester, B., E., spektrochem. Verb. 3 3522.
 β -Äthoxy- α -propylen- α -carbonsäure (β -Äthoxy-crotonsäure). — Äthylester, B., E., spektrochem. Verb. 3 3530.

α -Aceto-*n*-buttersäure (α -Äthyl-acetessigsäure), B. aus Diäthyl-essigsäure u. Umwandl. in Methyl-*n*-propyl-keton im tier. Organismus 3 3577.

- $C_6H_{10}O_4$ β -Methyl-propan- α,β -dicarbonsäure (α,α -Dimethyl-bernsteinsäure), B. aus Caryophyllen bzw. Caryophyllensäure: E., A., Dimethylester **3** 3659, 3666, 3676.
- n*-Butan- α,δ -dicarbonsäure (Adipinsäure), B. aus Parasaccharin bzw. Parasaccharon, E. **1** 113; B. aus Fluoren-hexahydrid **2** 2492; B. aus Brom-1-*cyclo*-hexen-1 **2** 2314; B. aus »Granatal« (*cyclo*-Octen-3-on-1) **3** 3424, 3435.
- n*-Butan- β,γ -dicarbonsäure (α,β -Dimethyl-bernsteinsäure), B. bei d. Rk. zwisch. α -Methyl-acetessigester u. α -Brom-propionsäureester **2** 2192.
- $C_6H_{10}O_5$ α -Äthoxy-äthan- α,β -dicarbonsäure (Äthoxy-bernsteinsäure), Photochem. B. in alkohol. Fumarsäure-Lsgg. **1** 661.
- Säure $C_6H_{10}O_5$, B. aus d. *cyclo*-Hexadien-1,3-hydrobromid von Crossley, E., A. **2** 2315.
- [$\alpha,\beta,\delta,\epsilon$ -Tetraoxy-*n*-pentan- β -carbonsäure]-lacton (*i*-Saccharin), Darst., Bemerkk. geg. Nef **1** 110.
- [$\alpha,\beta,\gamma,\epsilon$ -Tetraoxy-*n*-pentan- γ -carbonsäure]-lacton (Parasaccharin), Chem. Natur d. »—« von Nef; Konstitut., Redukt., Oxydat. **1** 109.
- Epirhodeonsäure-lacton, B., E., Redukt. **1** 364.
- $C_6H_{10}O_6$ Verb. $C_6H_{10}O_6$, Elektrochem. B. aus $CO + H_2$, Anhydride, Konstitut. **1** 314.
- $C_6H_{10}O_7$ Trioxy-adipinsäure (aus *i*-Saccharin) (Schmp. 159—160°), Schmp., Bemerkk. geg. Nef **1** 110.
- Trioxy-adipinsäure (aus Metasaccharin) (Schmp. 155°), Schmp., Ag-Salz **1** 111.
- $C_6H_{10}O_8$ Epigalakto-schleimsäure, Definit. **1** 361.
- Schleimsäure, Umwandl. d. *i*-Rhodose in — **1** 824.
- Talo-schleimsäure, Bezeichn. als Epigalakto-schleimsäure **1** 361.
- $C_6H_{10}Br_2$ Dibrom-1,2-*cyclo*-hexan, Einw. von Chinolin **2** 2314.
- $C_6H_{11}Br$ ζ -Brom- β -hexylen, B. aus d. Einw.-Prod. von PBr₅ auf *N*-Benzoyl- α -pipecolin, E., Addit. von Brom u. HBr **1** 1043; B. bei Einw. von Mg auf α,δ,ϵ -Tribrom-*n*-hexan **3** 3064.
- $C_6H_{11}Br_3$ α,δ,ϵ -Tribrom-*n*-hexan, B., E., A., Einw. von Mg + CO_2 **1** 1046; Darst., Rk. mit Mg u. Überf. in ζ -Jod- β -hexylen **3** 3063.
- $C_6H_{11}J$ Jod- β -hexylen, Darst., E., A., Rk. mit Trimethylamin **3** 3062.
- $C_6H_{12}O$ *cyclo*-Hexanol (Phenol-hexahydrid), B. bei d. Redukt. von Phenol bzw. *cyclo*-Hexanon mit Ni + H_2 ; Umwandl. in Benzol bzw. hydriert. Benzole **1** 668.
- Methyl-*tert*-butyl-keton (Pinakolin), Bromier.; ω -Cyan— u. Derivv. **2** 2065; Kondensat. mit Kohlensäureester; B. aus *tert*-Valeryl-essigsäure **2** 2072.
- $C_6H_{12}O_2$ Methyl-[α -methyl- α -oxy-*n*-propyl]-keton, B., E., A., Methyl-phenyl-hydrazone, Semicarbazone **1** 406.
- n*-Pentan- γ -carbonsäure (Diäthyl-essigsäure), B. von α -Äthyl-acetessigsäure u. Methyl-*n*-propyl-keton aus — im tier. Organismus **3** 3576.
- $C_6H_{12}O_3$ Trimethyl-2,4,6-trioxin-1,3,5 (Paraldehyd), Elektrochem. B. aus $CO + H_2$ **1** 313.
- α -Oxy-*n*-pentan- γ -carbonsäure (α -Äthyl- γ -oxy-*n*-buttersäure), B. aus Parasaccharin bzw. α -Äthyl-butyrolacton; E., A. d. Ca-Salz. **1** 112

β,β -Dimethyl- α -oxy-*n*-buttersäure (Trimethyl-milchsäure), B. aus *tert*-Butyl-[dibrom-methyl]-keton 2 2067.

opt-akt. γ -Methyl- α -oxy-*n*-valeriansäure (*opt*-akt. Leucinsäure), B. aus d. *d,l*-Säure, sowie aus d. *opt*-aktiv. Leucinen, E., A.; Ba-Salz u. Äthylester d. *l*-Säure; Überf. dess. in *d*- α -Brom-*i*-capronsäure-äthylester 2 2686.

racem. γ -Methyl- α -oxy-*n*-valeriansäure (*d,l*-Leucinsäure), B. aus α -Brom-*i*-caproylbromid, E., Spalt., Äthylester 2 2685.

$C_6H_{12}O_4$ Diäthoxy-essigsäure. — Äthylester, Rk. mit Säurechloriden: Einw. von PCl_5 u. Acetylbromid 3 3211.

$C_6H_{12}O_5$ Epi-rhamnose, Definit. 1 361.

Epi-rhodeose, B., E., Methyl-phenyl-hydrizon, Oxydat. 1 362.

i-Rhamnose, Bezeichn. als Epi-rhamnose 1 361; Erkenn. d. *i*-Rhodeose als opt. Antipoden d. — 1 819.

i-Rhodeose, Darst., E., A. von krystallisiert. —, Benzoylier., Phenyl- u. *p*-Bromphenyl-osazon, Oxydat. zu Xylo-trioxyglutarsäure, Überf. in Schleimsäure, Erkenn. als opt. Antipod. d. Epirhamnose 1 819; Abbau zu *l*-Weinsäure; Einw. von Brom, Konfigurat. 3 3287.

$C_6H_{12}O_6$ Epi-galaktose, Definit. 1 361.

Epi-gulose, Definit. 1 361.

Epi-glykose, Definit. 1 361.

Fructose (Lävulose, Fruchtzucker), Photochem. Redukt. von Nitraten u. Nitriten dch. — 1 1012; Umwandl. in Fumarsäure dch. Schimmelpilze 3 3738.

Glykose (Dextrose, Traubenzucker), Bezeichn. d. Isomerie zwisch. — u. Mannose bzw. stereochem. analog. Zuckern als Epimerie 1 360; enzymat. B. u. Zerstör. von Ameisensäure bei d. alkoh. Gär. d. — 3 2918; Rolle d. Phosphorsäure u. d. Dioxy-acetons bei d. Vergär. d. —; B. von —-di-phosphorsäureester u. Arylhydrazin-Derivv. dess. 3 2932; Umwandl. in Fumarsäure dch. Schimmelpilze 3 3738.

Idose, Bezeichn. als Epi-gulose 1 361.

Mannose, Bezeichn. als Epi-glykose 1 361.

Talose, Bezeichn. als Epi-galaktose 1 361.

Epi-rhodeonsäure, B., E., A. d. Ba-Salz., Redukt. d. Lactons 1 362.

Rhodeonsäure, Umlager. in Epi—; Löslichk. d. Ba-Salz. 1 363.

i-Rhodeonsäure, B. aus *i*-Rhodeose + Brom; Oxydat. d. Ca-Salz. mit H_2O_2 3 3288.

$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraoxy-*n*-pentan- γ -carbonsäure (Parasaccharinsäure), Oxydat. 1 112 Anm. 3.

$C_6H_{12}O_7$ Epi-galaktonsäure, Definit. 1 361.

Epi-gulonsäure, Definit. 1 361.

Glykonsäure, Antoxydat. bei Ggw. von $Cu(OH)_2$ 3 3143.

Idonsäure, Bezeichn. als Epi-gulonsäure 1 361.

Talonsäure, Bezeichn. als Epi-galaktonsäure 1 361.

$C_6H_{12}N_4$ Hexamethylentetramin (Urotropin), Synth. von α -Amino-ketonen mittels —; Verbb. mit α -Halogen-ketonen 2 1542.

$C_6H_{12}N_6$ Tris-[methyl-imino]-2.4.6-[triazin-1.3.5-hexahydrid] (*i*-Trimethyl-melamin), B. aus Cyanamid + Dimethylsulfat 3 3160.

C₆H₁₂Cl₂ α, ϵ -Dichlor-*n*-hexan, Darst. aus *N*-Benzoyl- α -pipecolin, E., A. 1 1040.

C₆H₁₂Br₂ α, ϵ -Dibrom-hexan, Darst. aus *N*-Benzoyl- α -pipecolin, E., A., Einw. von Benzylamin u. Anilin 1 1043.

C₆H₁₃N Äthyl-1-[pyrrol-tetrahydrid], B., E., A., Salze, Einw. von Bromcyan 2 1256.

Methyl-2-[pyridin-hexahydrid] (α -Pipecolin), Dampfdruck u. Brech.-Index von Gemisch aus *racem.* u. *d.* — 1 679, 2 1677; vgl. dazu 1 963, 995: aliphat. Halogenverbb. aus —; Einw. von PCl₅ u. PBr₅ auf d. *N*-Benzoylderiv. 1 1039; Überf. in α, δ, ϵ -Tribrom-*n*-hexan u. ζ -Jod- β -hexylen. 3 3062.

C₆H₁₄O₂ β, γ -Dimethyl- β, γ -dioxy-*n*-butan (Pinakon), Photochem. B. aus Aceton + *i*-Propylalkohol; E., A. d. Hexahydrats 2 1288.

α, α -Diäthoxy-äthan (Acetal), Rk. mit Säurehaloiden 3 3212.

C₆H₁₄O₆ Epi-galaktit, Definit. 1 361.

Epi-gulit, Definit. 1 361.

Idit, Bezeichn. als Epi-gulit 1 361.

Talit, Bezeichn. als Epi-galaktit 1 361.

C₆H₁₄N₂ Acetaldehyd-[diäthyl-hydrazon], B., E., A. 1 900.

C₆H₁₄S Di-*i*-propylsulfid, Einw. von H₂O₂ 3 3589.

C₆H₁₄Pb Di-*i*-propylblei, B. bei d. Redukt. von Aceton an Pb-Elektroden; Verb. mit Sauerstoff u. Halogenen 1 324.

C₆H₁₅N Di-*n*-propylamin. — Hypertitanat, B., E. 1 228.

Triäthylamin, Einw. auf Sulfonsäurechloride 1 198; Molgew. d. Salze in CHCl₃ 2 1778; Einw. auf Äthyl-metaphosphat 2 2085; spektrochem. Verh. d. Lsgg. sein. Salze 3 3292. — Hexachloro- u. Hexabromorutheneat, B., E., A. 1 306.

C₆H₁₅P Triäthyl-phosphin, Spektrochem. Verh. 3 3192.

C₆H₁₅Pb Triäthylblei, B. bei d. Einw. von C₂H₅J auf Bleinatrium 1 326.

C₆H₁₆N₂ Bis- α, β -dimethylamino-äthan (*N, N'*-Tetramethyl-äthylendiamin), B. aus [Kodein-sulfonsäure]-methylhydroxyd; E., A. d. Pt-Salz. 2 2345.

C₆H₁₆Si Dimethyl-diäthyl-silican, B., E., A. 2 2645.

Triäthyl-silican, Eigg. 2 2652.

Trimethyl-*n*-propyl-silican, B., E., A. 2 2644.

C₆H₁₈N₆ Trimethyl-2.4.6-triamino-1.3.5-[triazin-1.3.5-hexahydrid], B., E., A. d. Hexahydrats (*Aldehyd-hydrazin*) 1 1134.

C₆O₂Cl₄ Tetrachlor-2.3.5.6-benzochinon-1.4 (Chlor-anil), Konstitut. d. Chinhydrons aus — u. Bis-dimethylamino-1.4-benzol 2 1505; Einw. von KCN, Konstitut. 3 3469.

6 III

C₆HO₂Cl₃ Trichlor-2.3.5-benzochinon-1.4, Einw. von KCN 3 3472.

C₆H₂O₂N₁₀ Bis-azo-2.4-[oxy-6-triazin-1.3.5] (?) (Blauviolett.Farbstoff aus Melamazin), B., E., A. von Salzen 2 2716.

C₆H₂O₂Cl₂ Dichlor-4.5-benzochinon-1.2, B., E., A., Verb. mit Dioxy-1.2-dichlor-4.5-benzol 2 2190.

Dichlor-2.5-benzochinon-1.4, Einw. von KCN 3 3472.

- $C_6H_2O_2Cl_4$ Dioxy-1.2-tetrachlor-3.4.5.6-benzol (Tetrachlor-brenz-catechin), B., E., A. d. Trihydrats u. Acetats 2 2186.
- $C_6H_2O_2Br_2$ Dibrom-2.5-benzochinon-1.4, B. bei d. Rk. zwisch. Benzo-chinon-1.4 u. HBr 2 1703.
- $C_6H_2O_4Cl_2$ Dioxy-2.5-dichlor-3.6-benzochinon-1.4 (Chlor-anil-säure), Einw. von HCN 3 3470.
- $C_6H_2Cl_4S_2$ Dichlor-1.3-bis-[chlor-thio]-4.6-benzol, B., E. 1 770.
- $C_6H_3OBr_3$ Tribrom-2.4.6-phenol, B. aus Oxy-2-dibrom-3.5-benzoesäure (»Dibrom-5.6-salicylsäure« von Lassar-Cohn u. Schultze) 1 428; B. aus Thiophosphorsäure-phenylester-diamid 3 3415.
- $C_6H_3O_2Cl$ Chlor-3-benzochinon-1.2, B., E., A. 2 2189.
Chlor-4-benzochinon-1.2, B., E., A. 2 2188.
Chlor-2-benzochinon-1.4, B. bei d. Rk. zwisch. Benzochinon-1.4 u. HCl; Einw. auf Hydrochinon; Farbe 2 1700; Einw. von KCN 3 3472.
- $C_6H_3O_2Cl_3$ Dioxy-1.2-trichlor-3.4.5-benzol (*vic.* Trichlor-brenz-catechin), B. aus Dioxy-1.2-dichlor-4.5-benzol, Schmp. d. Hydrats 2 2185.
- $C_6H_3O_6N_3$ Trinitro-1.3.5-benzol, Theoret. üb. Oxydat. zu Pikrinsäure 3 3560.
- $C_6H_3O_7N_3$ Trinitro-2.4.6-phenol (Pikrinsäure), Theoret. üb. B. aus Trinitro-1.3.5-benzol 3 3560. — Verb. mit [Benzanthren-1.9], B., E., A. 2 1667. — Verb. mit [Benzanthren-1.9-dihydrid], B., E., A. 2 1669.
- $C_6H_3O_8N_3$ Trinitro-1.3.5-dioxy-2.4-benzol (Styphninsäure). — Salz d. Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrois, B., E. 3 3709.
- $C_6H_4ON_2$ Benzochinon-1.4-diazid, Konstitut. 2 2524, 3 3336.
- $C_6H_4O_2Cl_2$ Dioxy-1.2-dichlor-4.5-benzol, Darst., E., A., Hydrat, Acetat, Dibenzoylderiv., Chlorier., Oxydat., Verb. mit Dichlor-4.5-benzo-chinon-1.2 2 2184.
- $C_6H_4O_2Br_2$ Dioxy-1.4-dibrom-2.5-benzol (Dibrom-2.5-hydrochi-non), B. aus Benzochinon + HBr 2 1703.
- $C_6H_4O_4N_2$ Cyan-3-amino-5-furan-carbonsäure-2. — Äthylester, Erkenn. d. »keto-Äthylendicyanid-oxalesters« als —; Einw. von Phenyl-*i*-cyanat, Acylier., Umwandl. in d. *enol*-Äthylendicyanid-oxalester 1 982.
 β, γ -Dicyan- α -oxy- α -propylen- α -carbonsäure. — Äthylester (*enol*-Äthylendicyanid-oxalester), Verlauf d. Umwandl. in u. Rück-bild. aus d. »Keto Form«, Konstitut. ders. 1 982.
 β, γ -Dicyan- α -oxo-*n*-buttersäure. — Äthylester (*keto*-Äthyl-en-dicyanid-oxalester), Einw. von Phenyl-*i*-cyanat, Acylderiv., Auffass. als Cyan-2-amino-5-furan-carbonsäureester-2: Umwandl. in d. *enol*-Form 1 982.
- $C_6H_4O_4N_2$ Dinitro-1.3-benzol, Verh. geg. BaO 2 2408.
- $C_6H_4O_6N_2$ Dinitro-1.3-dioxy-4.6-benzol, Rk. mit Nitro-4-benzoylchlorid 3 2926.
- Pyrazol-tricarbonsäure-3.4.5. — Triäthylester, B. aus Glyoxyl-säureester-oxalessigsäureester-azin (nach Buchner: Pyrazolin-tricarbon-säureester 3.4.5) 3 3715.
- $C_6H_4NBr_3$ Tribrom-2.4.6-anilin, B. bei d. Bromier. d. Anthranilsäure u. aus Amino-2-dibrom-3.5-benzoesäure 1 426.

- C₆H₄N₂Br₂** Dibrom-2.6-[benzochinon-1.4-diimid], Verb. mit Diamino-1.4-dibrom-2.6-benzol **3** 3468.
- C₆H₄N₆Fe** Ferrocyanwasserstoffsäure, Verwend. zur Trenn. von Äthern u. Alkoholen **2** 2635.
- C₆H₄N₆Ni** Nickelcyanwasserstoffsäure, Autoxydat.; B. von H₂O₂ aus KMnO₄-Lsg. bei Ggw. von — **2** 2569.
- C₆H₅ON** Nitroso-benzol, Rk.: mit Indoxylsäure **1** 343; mit Oxindol-anil **1** 349; mit Ketenen **1** 366, 373; B. bei Einw. von BaO auf Nitro-benzol **2** 2402.
- C₆H₅ON₃** Oxy-1-benzotriazol (Benzazimidol), B. aus Nitro-2-benzol-sulfochlorid u. Nitro-2-phenylhydrazin (+ Alkali) **2** 1418.
- C₆H₅OCl** Chlor-4-phenol, Kondensat. mit Mandelsäure **2** 1863.
- C₆H₅OBr** Brom-4-phenol, Kondensat. mit Mandelsäure **2** 1863.
- C₆H₅O₂N** Nitro-benzol, B. aus Nitro-2-benzolsulfinsäure-[nitro-2'-diazo-phenyl]-ester **2** 1419; Redukt. dch. BaO u. Ba(OH)₂ **2** 2402; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624. — Verb. mit Anilin, Spektrochem. Nachweis **1** 268, 1189; vgl. a. **1** 548.
- C₆H₅O₂Cl** Diox-1.2-chlor-3-benzol (*o*-Chlor-brenzcatechin), B. E., A., Dibenzoylverb., Oxydat. **2** 2182, 2188.
- Diox-1.2-chlor-4-benzol (*p*-Chlor-brenzcatechin), Darst., E., A., Hydrat, Diacylderiv., Oxydat. **2** 2182, 2188.
- Diox-1.4-chlor-2-benzol (Chlor-hydrochinon), B. bei d. Rk zwisch. Benzochinon-1.4 u. HCl. Zerfall in Chlor-chinon u. Hydrochinon; Einw. von Chinon **2** 1700.
- C₆H₅O₃N** Nitro-4-phenol, Verb. mit Benzochinon-1.4-diimid **2** 1505.
- C₆H₅O₃N₃** Nitro-2-benzoldiazoniumhydroxyd. — Sulfat, Einw. von SO₂ u. Na-Nitro-2-benzolsulfinat **2** 1416.
- Nitro-4-benzoldiazoniumhydroxyd, Einw. auf [Oxy-4-phenyl]-arsinsäure **3** 3449.
- C₆H₅O₄N** Nitro-1-diox-2.4-benzol (Nitro-4-resorcin), Darst., E., A., Benzoyl- u. Nitro-benzoyl-Deriv., Dimethyläther **1** 753.
- C₆H₅O₄N₃** Dinitro-2.4-anilin, B. bei d. Einw. von absol. HNO₃ auf Formanilid u. Diacetanilid **1** 714, 719.
- C₆H₅O₅N₃** »Apotheobromin« (von Maly u. Andreasch), Chem. Natur **2** 1530.
- Methyl-1-kaffolid, B., E., A., Spalt., Methylier., Überf. in [Methyl-1-ox-5-hydantoyl-5]-amid **2** 1529.
- C₆H₅Cl₂Sb** Phenyl-dichlor-stibin, B. aus Triphenylstibin u. SbCl₃ **2** 2316.
- C₆H₅BrS** [Brom-thio]-benzol (von Otto), Erkenn. als Di-[brom-4-phenyl]-disulfid **1** 771.
- C₆H₅ON₂** Benzoldiazoniumhydroxyd, Neutralisat.-Wärme u. B. d. *n*-Diazotate; Kuppel. mit β -Naphthol **2** 2430. — Chlorid, Einw. von Cu₂Cl₂ **1** 251.
- Diazobenzol, Wärmetönung d. B. von *n*-Diazotaten aus Benzoldiazoniumsalzen **2** 2433.
- C₆H₅OS** Methyl- α -thienyl-ke-ton (Aceto-2-thiophen), Einw. von CS₂ + KOH u. Rückbild. aus d. α -Thienyl- $[\beta,\beta$ -disulfhydryl-vinyl]-ke-ton **2** 1697.

C_6H_5OMg Phenyl-magnesiumhydroxyd. — Bromid, Rk.: mit Nitrosaminen **1** 899; mit $TeCl_4$ **2** 2288; mit Chinolin-jodmethylat **2** 2674; mit CS_2 **3** 3280; mit Dimethyl-3.6-xanthon **3** 3508.

$C_6H_5O_2N_2$ Nitro-2-anilin, Erstarr.-Punkt von Gemisch. mit Nitro-3- u. -4-anilin; B. bei d. Nitrier. von Anilin u. Umlager. von Phenyl-nitramin; Bestimm. im Prod. **1** 705.

Nitro-3-anilin, Erstarr.-Punkt von Gemisch. mit Nitro-2- u. -4-anilin; B. bei d. Nitrier. von Anilin u. Umlager. von Phenyl-nitramin; Bestimm. im Prod. **1** 705, 724.

Nitro-4-anilin, Erstarr.-Punkt von Gemisch. mit Nitro-2- u. -3-anilin; B. beim Nitrieren von Anilin u. Umlager. von Phenyl-nitramin; Bestimm. im Prod. **1** 705; Arsinier. **3** 3293.

Phenyl-nitramin (*N*-Nitro-anilin), Quantitat. Verss. üb. Umlager. in Nitraniline **1** 724.

$C_6H_6O_2N_4$ Methyl-1-dioxo-2.6-[purin-tetrahydrid-1.2.3.6] (Methyl-1-xanthin), Elektrolyt. Redukt. **1** 1033.

$C_6H_6O_2S$ Benzol-sulfinsäure, Rk. mit *N*-[Halogen-alkyl]-phthalimiden **3** 3631.

$C_6H_6O_4N_4$ [Dinitro-2.4-phenyl]-hydrazin, Einw. auf Methyl-3-benzol-azo-4-oxy-5-*i*-oxazol u. Benzolazo-acetessigester **1** 473.

$C_6H_6O_6N_2$ [Oxo-essigsäure] - [α -oxo-äthan- α , β -dicarbonsäure]-azin (Glyoxylsäure-oxalessigsäure-azin). — Triäthylester, Auffass. von Buchners »Pyrazolin-tricarbonsäureester-3.4.5« als —, Überf. in *cyclo*-Propan- u. Pyrazol-tricarbonsäureester **3** 3713.

[Pyrazol-dihydrid-4.5]-tricarbonsäure-2.3.4. — Triäthylester (von Buchner). Auffass. als [Glyoxylsäureester-oxalessigsäureester]-azin **3** 3712.

C_6H_6NJ Jod-2-anilin, B. aus *o*-Arsanilsäure, E. **3** 3308.

$C_6H_6N_2Br_2$ Diamino-1.4-dibrom-2.6-benzol, Einw. von Brom, Verb. mit Dibrom-2.6-[benzochinon-1.4-diimid] **3** 3468.

C_6H_7ON Amino-2-phenol, Acetylier. **2** 2500; Rk. mit Dinitro-1.3-dichlor-2.5-benzol, Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[dinitro-2'.6'-chlor-4'-phenyl]-ester, Dinitro-1.3-dichlor-5.6-benzol u. Methyl-1-dinitro-3.5-chlor-2-benzol **3** 3734.

Amino-4-phenol, Konstitut. d. Willstätter-Piccardschen Farbstoffs aus — **1** 619.

N-Phenyl-hydroxylamin, Einw. auf Diphenyl-chlor-acetylchlorid **1** 873.

$C_6H_7O_2N$ Methyl-2-pyrrol-carbonsäure- β , B. aus d. Äthylester, E., A., CO_2 -Abspalt. — Äthylester, B. aus α , β -Dichlor-äther, Acetessigester u. NH_3 , E., A., Verseif. **1** 495.

$C_6H_7O_2N_3$ Diamino-1.4-nitro-2-benzol, Darst., Einw. von Nitro-4-benzoylchlorid **3** 2923.

$C_6H_7O_3N_3$ [Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-carbonsäure-5]-lactimid, B. aus Dimethyl-1.3-kaffolid **2** 1523.

Hypokaffein, — u. sein Abbau; Erkenn. als Trimethyl-1.7.9-[spiro-5.5-dihydantoin] **1** 282, 291.

$C_6H_7O_3As$ Phenyl-arsinsäure, Biolog. Wirk. d. Einführ. von Amino-gruppen **3** 3092, 3563; Erkenn. d. »isomer. Amino-« u. d. Michaelischen »Nitro-« als *m*-Verbb.; Nitrier. **3** 3297.

- $C_6H_7O_4Cl$ [γ -Oxy- δ -chlor-*n*-butan- α,α -dicarbonsäure]-lacton (δ -Chlor- γ -valerolacton- α -carbonsäure). — Äthylester, Darst. 2 1509.
- $C_6H_7O_4As$ [Oxy-4-phenyl]-arsinsäure, Nitrier. 3 3445; Nitrier., Kuppel. mit Diazoverbb. 3 3449.
- $C_6H_7O_4P$ Phosphorsäure-phenylester, B. aus d. Hydrazido-phosphorsäure-tetraphenylester, E., A. d. Na-Salz. 3 3421.
- $C_6H_7O_6N$ α -Amino- α -propylen- α,β,γ -tricarbonsäure. — Triäthylester, B., E., A. 2 1566.
- C_6H_7NS [Amino-2-phenyl]-mercaptan, Rk. mit Pikrylchlorid 3 3011; B. bei elektrolyt. Redukt. d. Nitro-2-rhodanbenzols: Isolier. als Diamino-2,2'-diphenyldisulfid; Rk. mit HCN 3 3638.
- [Amino-4-phenyl]-mercaptan, III. Oxydat. d. — u. sein. Methyläthers 1 614, 619.
- $C_6H_5ON_4$ Methyl-1-oxo-2-[purin-tetrahydrid-1.2.3.6] [(Methyl-1-desoxyxanthin), B., E., A., Pikrat 1 1033.
- $C_6H_5O_2N_2$ Diamino-1.3-dioxy-4.6-benzol, Kondensat. mit Nitro-4-benzoylchlorid 3 2927.
- $C_6H_5O_2Cl_2$ *n*-Butan- α,δ -bis-[carbonsäure-chlorid] (Adipinsäure-dichlorid), Einw. auf Na-Acetessigester 2 2428.
- C_6H_5ON Methyl-1-pyridiniumhydroxyd, Spektrochem. Verh. u. Konstitut. d. Salze 2 1801, 1818; (Berichtig.) 3 3293.
- C_6H_5OBr Brom-2-*cyclo*-hexanon, Einw. von Hexamethylentetramin 2 1544.
- $C_6H_5O_2N_3$ α -Amino- β -[imidazolyl-4]-propionsäure (Histidin), Bestimm. in Protein-Spalt-Prod. 2 1689.
- $C_6H_5O_3N_9$ Ammelid, B. aus Melamazin, E., A. 2 2715.
- $C_6H_5O_4N_3$ Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], Kondensat. mit *N,N'*-Dimethyl- γ -u. *N*-Methyl-harnstoff 1 285, 295.
- Methyl-1-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-methylamid] (Kaffursäure), Kondensat. mit *N,N'*-Dimethyl-harnstoff 1 286, 296.
- $C_6H_5O_4Br$ δ -Brom-*n*-butan- α,α -dicarbonsäure ([γ -Brom-*n*-propyl]-malonsäure). — Diäthylester, Darst. 2 1510.
- $C_6H_{10}OBr_2$ *tert*-Butyl-[dibrom-methyl]-keton (ω -Dibrom-pinakolin), B., E., A., Überf. in Trimethyl-milchsäure 2 2067.
- γ -Methyl- α -brom-*n*-valeryl-bromid, Überf. in *d,l*-Leucinsäure 2 2685.
- $C_6H_{10}O_4S$ Diäthylsulfid- α,α' -dicarbonsäure (α -Thio-bis-propionsäure), Einw. von H_2O_2 3 3588.
- $C_6H_{11}ON$ γ -Methyl- α -oxy-*n*-valeronitril, Einw. auf Glykokollester 1 41.
- $C_6H_{11}OBr$ *tert*-Butyl-[brom-methyl]-keton (ω -Brom-pinakolin), Darst., E., A., Einw. von KCN u. K-Phthalimid 2 2066.
- $C_6H_{11}O_2N$ γ -Oximino- β -oxo-*n*-hexan ([Acetyl-*n*-butyryl]- γ -oxim), B., E., A., Redukt. von — + Acetessigester 2 2764.
- β -Amino- β -amylen- γ -carbonsäure (α -Äthyl- β -amino-crotonsäure). — Äthylester, Spektrochem. Verh., Konstantt. 3 3198, 3207.
- $C_6H_{11}O_2N_3$ Acekaffin, B. aus Kaffolin, Erkenn. als 2-Dimethyl-1.3-[methyl-amino]-5-hydantoin 1 283, 289, 300.
- Dimethyl-1.3-[methyl-amino]-5-hydantoin, Erkenn. d. »Acekaffins« als —; B. aus u. Rückverwandl. in Kaffolin, Oxydat. zu Cholestrophan, Spalt., Überf. in Alkyl-allantoine u. -thioallantoine 1 283, 289, 300.

- C₆H₁₁O₂Br** α, α -Dimethoxy- β (?)-brom- β -butylen (Brom-crotonaldehyd-dimethylacetal), B., E., HBr-Abspalt. 1 1164.
opt.-akt. γ -Methyl- α -brom-*n*-valeriansäuren, B. d. Äthylester d. *d*-Säure aus *l*-Leucinsäure-ester, E., A. 2 2690.
racem. γ -Methyl- α -brom-*n*-valeriansäure. — Äthylester, B. aus *d, l*-Leucinsäure-äthylester, E., A. 2 2689.
- C₆H₁₁O₄N** α -[(Carboxy-methyl)-amino]-*n*-buttersäure (Imino-essig- α -buttersäure), B., E., A., Hydrochlorid, Diäthylester 1 51.
 β -[(Carboxy-methyl)-amino]-*n*-buttersäure (Imino-essig- β -buttersäure), B., E., A., Äthylester 1 50.
- C₆H₁₂O₂N₂** Oxalsäure-bis-[äthyl-amid] (*symm.* Diäthyl-oxamid), B. aus [Diäthyl-1.3-oxy-5 hydantoyl-5]-amid, E. 2 1522.
- C₆H₁₃ON** *tert*-Butyl-[amino-methyl]-keton (Pinakolyl-amin), B., E. d. Hydrochlorids, Überf. in *tert*-Butyl-5-oxy-2-imidazol 2 2071.
 Ameisensäure-[γ -metho-*n*-butyl]-amid, Spektrochem. Verb. 3 3200.
- C₆H₁₃O₂N** [γ -Metho-*n*-butyl]-amino]-ameisensäure. — Äthylester, Spektrochem. Verb. 3 3201.
opt.-akt. γ -Methyl- α -amino-*n*-valeriansäure (*opt.-akt.* Leucin), Überf. in d. *opt.-akt.* Leucinsäuren 2 2687; Rk. mit Äthyl-metaphosphat 2 2086.
- C₆H₁₄OPb** Di-*i*-propyl-bleioxyd, B., E., Einw. von Säuren 1 329.
- C₆H₁₄O₂N₂** α, ε -Diamino-*n*-pentan- α -carbonsäure (Lysin), Einw. von N₂O₃, volumetr. N-Bestimm., Ermitt. in Protein-Spalt.-Prodd., Löslichk. 2 1684, 1689.
- C₆H₁₄O₂N₄** α -Amino- δ -guanidino-*n*-valeriansäure (Arginin), Bestimm. in Protein-Spalt.-Prodd. 2 1688.
- C₆H₁₄O₁₂P₂** Hexose-di-phosphorsäureester, Auftret. bei d. alkoh. Gär., B. aus Glykose, Lävulose, Mannose u. Dioxy aceton; Spalt., Arylhydrazin-Derivv. 3 2993.
- C₆H₁₄Cl₂Si** Äthyl-[β -metho-*n*-propyl]-dichlor-silican, B., E., A., Rk. mit CH₃.MgBr 2 2649.
- C₆H₁₄O₄S** Schwefligsäure-di-*n*-propylester, B. aus *n*-Propylalkohol u. SO₂ 1 321.
- C₆H₁₆OPb** Triäthyl-bleihydroxyd, B. von Salzen aus Tetraäthylblei; E., A. d. Bromids 1 324, 325 Anm., 336.
- C₆H₁₆OSn** Triäthyl-zinnhydroxyd. — Jodid, B. aus Diäthylzinn + C₂H₅J, Verb. mit Anilin 2 1273.
- C₆H₁₆O₂Pb** Di-*i*-propyl-bleidihydroxyd, B. von Salzen d. — aus Tetra- u. Di-*i*-propylblei bzw. dess. Oxyd, E., A. d. Dibromids, Dichlorids u. Chromats 1 323, 330.

6 IV

- C₆H₂O₄N₂Cl₂** Dinitro-1.3-dichlor-2.5-benzol, B. aus Dichlor-1.4-benzol, Darst. aus Dinitro-2.6-chlor-4-phenol, E., A., Rk. mit Dimethylamin, Anilin u. Amino-2-phenol 3 3730.
 Dinitro-1.3-dichlor-4.5-benzol, B., E., A., Einw. von NH₃, Anilin u. Amino-2-phenol 3 3734.
- C₆H₂O₆N₃Cl** Trinitro-1.3.5-chlor-2-benzol (Pikrylchlorid), Rk. mit Phenyl-[amino-2-nitro-4-phenyl]-amin 2 2623; mit [Amino-2-phenyl]-mercaptan u. -disulfid 3 3011.

- $C_6H_3O_4N_2Cl$ Dinitro-1.3-chlor-4-benzol, Rk. mit Dithiol-phthalsäure-sulfanhydrid u. $NaOCH_3$ 3 3031.
- $C_6H_3O_5N_2Cl$ Dinitro-2.4-chlor-6-phenol, Rk. mit Toluol-*p*-sulfonsäure-chlorid 3 3734.
- Dinitro-2.6-chlor-4-phenol, Einw. von Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid u. Überf. in Dinitro-1.3-dichlor-2.5-benzol 3 3731.
- $C_6H_4O_4N_2Cl$ Dinitro-2.4-chlor-6-anilin, B., E., A. 3 3734.
- Dinitro-2.6-chlor-4-anilin, B., E., A. 3 3732.
- $C_6H_5OCl_2P$ Phosphorigsäure-phenylester-dichlorid, Addit. von Schwefel 3 3414.
- $C_6H_5O_2N_2J$ Nitro-4-jod-2-anilin, B. aus *p*-Nitro-*o*-arsanilsäure, E. 3 3295.
- $C_6H_5O_4NS$ Nitro-2-benzol-sulfinsäure-1, Rk. mit diazotiert. *o*-Nitrilanilin 2 1418.
- $C_6H_5O_8N_2As$ [Dinitro-3.5-oxy-2-phenyl]-arsinsäure, B., E., A. 3 3296.
- [Dinitro-3.5-oxy-4-phenyl]-arsinsäure, B., E., A. 3 3448.
- C_6H_5ONAs [Amino-4-phenyl]-arsenoxyd, Derivv. d. —; Einw. von HHg , Acetylier. 1 1070; Redukt., biolog. Verh. 2 1260, 1267.
- $C_6H_5O_2NAs$ [Amino-4-oxy-3-phenyl]-arsenoxyd, B., E. 3 3582.
- $C_6H_5O_3N_3As$ [Azimino-3.4-phenyl]-arsinsäure, B., E., A. 3 3096.
- $C_6H_5O_4N_2S$ Benzoldiazoniumhydroxyd-sulfonsäure-4 (Diazo-sulfanilsäure), Farben-Reakt. mit *ps*-Ammoniumbasen (Amino-aldehyden) 1 685; Kuppel.: mit Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrol u. Hämopyrrol 3 3316; mit Häm- u. *z*-Hämopyrrol 3 3708.
- $C_6H_6O_5NAs$ [Nitro-3-phenyl]-arsinsäure, Erkenn. d. Michaelisschen Nitrophenyl-arsinsäure als —; B. aus Amino-4-nitro-3- u. Amino-2-nitro-5-phenylarsinsäure; E., A., Redukt. 3 3297.
- [Nitro-phenyl]-arsinsäure (von Michaelis), Erkenn. als Nitro-3-Deriv. 3 3297.
- $C_6H_6O_6NAs$ [Nitro-3-oxy-4-phenyl]-arsinsäure, Redukt. 2 1265 Anm.; B. aus [Oxy-4 phenyl]-arsinsäure, E., A., *p*-Toluolsulfonat, Salze, Nitrier. 3 3446; Darst. aus [Amino-4-nitro-3-phenyl]-arsinsäure 3 3449.
- [Nitro-3-oxy-6-phenyl]-arsinsäure, B., E., A., Salze, Nitrier., Redukt. 3 3295.
- $C_6H_6O_7N_3As$ [Amino-4-dinitro-?-phenyl]-arsinsäure, B. aus Arsanil- bzw. Acetarsanilsäure, E. 3 3451 Anm.
- $C_6H_6NCl_2As$ [Amino-4-phenyl]-arsendichlorid. — Hydrochlorid, B., E., A., Zers. 1 1070.
- $C_6H_6NBr_2As$ [Amino-4-phenyl]-arsendibromid. — Hydrobromid, B., E., A. 1 1071.
- $C_6H_6NJ_2As$ [Amino-4-phenyl]-arsindijodid. — Hydrojodid, B., E., A., Zers. 1 1072.
- $C_6H_7O_3NS$ Amino-2-benzol-sulfonsäure-1 (*o*-Sulfanilsäure), Unterscheid. von d. *p*-Verb. 3 3306 Anm.
- Amino-4-benzol-sulfonsäure-1 (*p*-Sulfanilsäure), Unterscheid. von d. *o*-Verb. 3 3306 Anm.

C₆H₇O₅N₂As [Amino-2-nitro-5-phenyl]-arsinsäure (*p*-Nitro-*o*-arsanilsäure), B., E., A., Acetylier., Diazotier., Überf. in Nitro-4-jod-2-anilin, Einw. von KOH **3** 3294; Diazotier. u. Entamidier. **3** 3299; Redukt. zur *p*-Phenylendiamin-arsinsäure **3** 3300; Kondensat. mit Oxalsäure **3** 3306.

[Amino-4-nitro-3-phenyl]-arsinsäure (*m*-Nitro-*p*-arsanilsäure), B., E., A., Redukt. **3** 3095; Diazotier. u. Entamidier. **3** 3298; Überf. in [Nitro-3-oxy-4-phenyl]-arsinsäure dch. Alkalien **3** 3450; Diazotier., Überf. in Azofarbstoffe u. [Amino-4-oxy-3-phenyl]-arsinsäure **3** 3578.

Oxy-2-benzoldiazoniumhydroxyd-1-arsinsäure-4, B., Kuppel. mit β -Naphthol u. Überf. in [Amino-4-oxy-3-phenyl]-arsinsäure **3** 3579.

C₆H₅O₃NAs [Amino-2-phenyl]-arsinsäure (α -Arsanilsäure), B. aus *p*-Phenylendiamin-arsinsäure **3** 3301; Darst. aus [Oxalamido 2-nitro-5-phenyl]-arsinsäure bzw. Oxanilid-diarsinsäure-2.2', E., A., Salze, Überf. in Jod-2-anilin **3** 3304.

[Amino-3-phenyl]-arsinsäure (*m*-Arsanilsäure), Erkenn. d. *isom.* Aminophenyl-arsinsäure von Bertheim als —; B. aus [Nitro-3-phenyl]-arsinsäure, E., A. **3** 3299; B. aus *p*-Phenylendiamin-arsinsäure bzw. [Amino-5-(β -naphthol-azo)-2-phenyl]-arsinsäure, E., A. **3** 3302; Unterscheid. von d. Isomer. **3** 3305.

[Amino-4-phenyl]-arsinsäure (*p*-Arsanilsäure), Einw. von HJ **1** 1072; Redukt.-Prodd. d. — u. ihr Derivv. II. Diamino-4.4'-arsenobenzol; Redukt. zu u. B. aus Arseno-anilin, E., A. **2** 1260; Überf. in Nitro-3-u. Amino-3—, Kondensat. mit Oxalsäure; biolog. Wirk. d. — u. ihr. Derivv. **3** 3093; Unterscheid. von d. Isomer. **3** 3305; Nitrier. d. — u. ihr. Acetylderiv. **3** 3451 Anm.; Chemismus d. Wirk. **3** 3563.

isom. [Amino-phenyl]-arsinsäure (von Bertheim), Erkenn. als *isom.* Amino-3-Deriv. **3** 3297.

C₆H₅O₃NP Phosphorsäure-phenylester-amid. B., E., A. d. Ba. u. Cinchonin-Salz.; Verss. zur Spalt. **1** 633.

C₆H₅O₄NAs [Amino-4-oxy-3-phenyl]-arsinsäure, B., E., A., Salze, Redukt.-Prodd. **3** 3578.

C₆H₉O₃N₂As [Diamino-2.5-phenyl]-arsinsäure (*p*-Phenylendiamin-arsinsäure), B., E., A., Diazotier. u. Überf. in *m*-Arsanilsäure **3** 3300.

[Diamino-3.4-phenyl]-arsinsäure (*o*-Phenylendiamin-arsinsäure), B., E., A., biolog. Wirk., Rk. mit N₂O₃, Phosgen u. Phenanthrenchinon **3** 3095.

C₆H₉O₃N₂P Phosphorsäure-phenylester-hydrazid, B., E., A. von Salzen, Verseif. **3** 3417.

C₆H₁₂O₄N₂S₂ β , β' -Diamino-diäthyldisulfid- β , β' -dicarbonsäure (Cystin), Einw. von N₂O₃, Bestimm. d. N u. S **2** 1684, 1689.

C₆H₁₂O₇NP Verb. C₆H₁₂O₇NP, B. aus Asparaginsäure u. Äthyl-metaphosphat, E., A. **2** 2036.

C₆H₁₆O₃NP Orthophosphorsäure-äthylester-diäthylamid, B., E., A. d. Diäthylamin-Salz. **2** 2035.

C₆H₁₇O₆NP₂ [Äthylimido-pyrophosphorsäure]-diäthylester, B., E., A. d. Bis-äthylamin-Salz. **2** 2085.

6 V

- $C_6H_4O_2NClS$ Nitro-1-[chlor-thio]-2-benzol, B., E., 1 770.
- $C_6H_4O_4NClS$ Nitro-2-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], Einw. von [Nitro-2-phenyl]-hydrazin 2 1417.
- $C_6H_5OCl_2SP$ Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid, B. aus Phenol + $PSCl_3$, E., Rk. mit NH_3 u. Aminen, Ident. mit d. Thiophosphorsäure-phenylester-dichlorid von Ephraim 3 3754.
- Thiophosphorsäure-phenylester-dichlorid, B. aus Phosphorigsäure-dichlorid-phenylester, E., A., Einw. von NH_3 3 3414; Ident. mit d. Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid von Autenrieth u. Hildebrand 3 3755.
- $C_6H_5O_2NSP$ Thiophosphorsäure-phenylester-amid, B., E., A. d. Na- u. Cinchonin-Salz.; Verss. zur Spalt. 1 635.
- $C_6H_5ON_2SP$ Phenoxy-sulfo-phosphordiamid, B., E., Ident. d. — von Autenrieth u. Hildebrand mit d. Thiophosphorsäure-phenylester-diamid von Ephraim 3 3755.
- Thiophosphorsäure-phenylester-diamid, B., E., A., Einw. von Brom 3 3415; Ident. mit d. Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid von Autenrieth u. Hildebrand 3 3755.

C₇-Gruppe.

- C_7H_8 Methyl-benzol (Toluol), B. bei Redukt. von *m*-Kresol u. Methyl-2-*cyclo*-hexanol mit Ni + H_2 1 668; Kondensat. mit α -Methyl- α -brom-propionsäure- u. -*n*-buttersäureester 2 1222; B. aus Benzaldehyd bzw. dess. Hydrazon + Hydrazin 2 2212; Rk. mit Dicyan u. Acetylcyaniden (+ $AlCl_3$) 2 2460, 2469; quantit. Untersuch. üb. Sulfonier. d. — 2 2504, 2508, 2516; vgl. dazu 3 3179, 3557; katalyt. B. aus u. Redukt. zu Methyl-*cyclo*-hexan 3 3121; spektrochem. Verh. 3 3191.
- C_7H_{12} [*cyclo*-Propan-*cyclo*-pentan-spiran-1.1'], Synth. d. Dioxo-2'.5'-—dicarbonsäure-3.4; Definit. 1 1018, 1023.
- C_7H_{14} Methyl-*cyclo*-hexan (Heptanaphthen), B. bei Redukt. von *m*-Kresol, Methyl-2-*cyclo*-hexanol, Methyl-3-[*cyclo*-hexen-2-on-1] u. Methyl-1-chlor-2-*cyclo*-hexan mit Ni + H_2 , E., A. 1 668, 672, 675; katalyt. Oxydat. zu u. Rückbild. aus Toluol; Unterscheid. von Methyl-*cyclo*-pentan 3 3121.
- C_7H_{16} *n*-Heptan, B. bei Einw. von Mg auf Heptamethylen dibromid 2 1925; B. aus Di-*n*-propyl-keton + Hydrazin 2 2206; B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens 3 2981.

7 II

- C_7H_5N Benzoessäurenitril (Benzonitril), B. aus d. Aufspalt.-Prodd. d. *N*-Benzoyl- α -pipecolins mit PCl_5 u. PBr_5 1 1042; B. aus Pivalophenon-oxim u. *N*-*tert*-Butyl-benzamid 2 1205; B. aus Benzanilid-imid-chloriden u. Entfern. aus d. Prodd. als [Benzimino-äthyläther]-hydrochlorid 2 1465; B. aus Benzol, Dicyan u. $AlCl_3$, Trenn. von Benzoylcyanid 2 2456; Verseif. mit HBr 3 3063.
- $C_7H_5Cl_3$ Phenyl-trichlor-methan (Benzotrichlorid), Verh. geg. Zink 2 1640, 1646.

- C₇H₆O** Benzaldehyd, Kondensat.: mit K-[Brom-acetat] + KCN 1 274; mit Phenyl-nitro-methan 2 2016; mit [Nitro-4-phenyl]-essigsäure 1 1107; mit Methyl-2-nitro-5-benzoesäure-methylester 1 1120; mit Trimethoxy-1.2.4-benzol 2 1476; mit Oxy-2-chlor-5-acetophenon 3 3655; photochem. Verh. (Polymerisat.) u. Kondensat. mit Benzophenon 2 1538; Rk. mit Hydrazin, Überf. in Toluol 2 2200, 2212; B. bei Einw. von Alloxan, Isatin u. Chinonen auf Phenyl-amino-essigsäure u. Benzylamin 3 3146; B. aus Phenyl-methoxy-acetylchlorid, Einw. von Brom 2 1639; B. bei d. Ozonid-Spalt. d. Propenyl-benzols 3 3225; Theoret. üb. Nitrier. d. — 3 3560.
- C₇H₆O₂** Oxy-2-benzaldehyd (Salicylaldehyd), Kondensat.: mit K-[Brom-acetat] + KCN 1 275; mit Trimethoxy-1.2.4-benzol 2 1478; mit Chinacetophenon-dimethyläther bzw. dess. *ω*-Bromderiv. u. Resacetophenon-diäthyläther 3 3216.
- Oxy-4-benzaldehyd, Kondensat. mit Trimethoxy-1.2.4-benzol 2 1478.
- Methyl-3-benzochinon-1.2, B., E., A., Polymerisat. 2 2178.
- Methyl-4-benzochinon 1.2, B., E., A., Mol.-Gew., Redukt., Polymerisat. 2 2175.
- Methyl-2-benzochinon-1.4 (Toluchinon), Oxydat. von Aminosäuren dech. — 3 3146; Kondensat. mit Methyl-2-indol 3 3612.
- Benzol-carbonsäure (Benzoessäure), B. aus *allo*-Cinnamyliden-essigsäure 2 2390; B. aus [δ -Phenyl- β -brom- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton 2 2696; B. aus Phenyl-1-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl] 3-[*p*-methoxy-phenyl]-4- u. - α -furyl-[pyrazol-dihydrid-4.5] 2 2698; B. aus δ -Phenyl- γ butylen- α,α -dicarbonsäure-dimethylester u. - α -carbonsäure-methylester, sowie aus γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen 3 2976; Theoret. üb. Nitrier. d. — 3 3360. — Äthylester, Geschwindigk. d. Bild. bei Anwend. von absolut wasserfreiem Alkohol 3 2882.
- C₇H₆O₃** Dioxy-3.4-benzaldehyd (Protocatechualdehyd), Kondensat.: mit Trimethoxy-1.2.4-benzol 2 1479; mit Resacetophenon 3 3503.
- Methoxy-3-benzochinon-1.2, B., E., A. 2 2179.
- Oxy-2-benzoesäure (Salicylsäure), Ident. d. dch. KO Br erhältl. »Dibrom-5.6.—« mit d. Dibrom-3.5.— 1 428; acylierte Salicylo-salicylsäuren; Einw. von Chlor-ameisensäureester u. Salicylsäure-bis-äthylcarbonat; B. aus [Carbäthoxy-salicylo]-salicylsäure 1 431, 436; Verh. beim Erhitzen 1 545; Kuppel. mit diazotiert. Acetyl-*p*-phenylendiamin 1 606; Rk. d. Ester mit SnCl₄ 2 2654 Anm. 3; Acylier. 3 3309; — Azofarbstoffe 3 3756.
- C₇H₆O₄** Dioxy-3.4-benzoesäure (Protocatechusäure), B. aus Querceton, E., A. 3 3490.
- C₇H₆O₅** Trioxy-2.3.4-benzoesäure (Pyrogallol-carbonsäure), B. aus Chloraceto-4-pyrogallol-triacetat 2 1550; B. aus Xanthotoxin, E., A., CO₂-Abspalt. 3 3330.
- Trioxy-3.4.5-benzoesäure (Gallussäure), Verh. d. — u. ihr. Ester geg. Gelatine-Lsgg. 1 838; Kondensat. mit Arylmercaptanen 2 2146.
- C₇H₆O₆** Dioxo-2.5-*cyclo*-pentan-dicarbonsäure-1.1 (Succinylo-malonsäure). — Diäthylester, Konstitut. (Bemerkk. geg. Reubold), Rk. mit Phenylhydrazin 2 2422 Anm. 2.

- C₇H₅N₂** Phenyl-diazomethan, B. aus Benzaldehyd-hydrazon **2** 2200; B. bei d. Zers. von *N*-Benzyl nitroso-hydroxylamin **3** 3066 Anm. 7.
Benzimidazol, Azofarbstoffe d. — -Reihe; Synth. von Benz-*bis*-imidazolen **3** 2919.
- C₇H₅N₄** Phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4 (Benzenyl-tetrazotsäure), B. aus d. *tert*-Butyl-1-Deriv., E., A. **2** 1204.
- C₇H₅Cl₂** Phenyl-dichlor-methan (Benzaldichlorid), B. bei Einw. von Chlor auf Mercaptan-benzyläther **1** 769; Verh. geg. Zink **2** 1640; pyrochem. Verh. **2** 2195.
- C₇H₅S₂** Dithio-benzoesäure (Phenyl-carbithiosäure). — Methyl-ester, B. aus Dimethylsulfat u. d. Prod. aus C₆H₅.Mg Br u. CS₂; E., A. **3** 3230.
- C₇H₇Cl** Methyl-1-chlor-2-benzol (*o*-Chlor-toluol), Darst. aus *o*-Toluidin **1** 255; Nitrier. **3** 3735.
Methyl-1-chlor-4-benzol (*p*-Chlor toluol), Darst. aus *p*-Toluidin **1** 254; Sulfonier. **3** 3557; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624.
Phenyl-chlor methan (Benzylchlorid), Einw. auf Malonester u. Acetessigester **2** 1507; Verh. geg. Zink **2** 1640; pyrochem. Verh. **2** 2195; Kondensat. mit Allylbromid + Na **2** 2392.
- C₇H₇Br** Methyl-1-brom-4-benzol (*p*-Brom-toluol), Darst. d. Mg-Deriv. u. Reakt. mit Methyl-äthyl-keton **2** 1219.
- C₇H₇J** Methyl-1-jod-3-benzol (*m*-Jod-toluol), Kondensat. mit *p*-Toluidin **2** 1247.
Phenyl-jod-methan (Benzyljodid), B. aus *l*-Methyl-phenyl benzyl-[β -(methyl-phenyl-amino)-äthyl] ammoniumjodid **2** 1409.
- C₇H₃O** Methyl-2-phenol (*o*-Kresol), Schwefelderiv. d. — **1** 185; B. bei Einw. von Ni + H₂ auf Methyl-2-*cyclo*-hexanol **1** 668, 673; Kondensat. mit *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril **2** 2601, 2614; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624.
Methyl-3-phenol (*m*-Kresol), Redukt. mit Ni + H₂ **1** 668, 672; Verlauf d. Kondensat. mit Mandelsäure **2** 1860; Kondensat.: mit *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril **2** 2601, 2615; mit *O*-Methyl cumarsäure-dibromid u. Methoxy-2-mandelsäurenitril **3** 3256, 3262; mit Phthalsäure-anhydrid **3** 3510.
- Methyl-4-phenol (*p*-Kresol), Schwefelderiv. d. — **1** 413; Kondensat.: mit *p*-Anisaldehyd-cyanhydrin **2** 1863; mit *p*- u. *o*-Methoxy-mandelsäurenitril **2** 2602, 2610; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624; Einw. von α -Brom-fettsäurehaloiden u. Überf. in Oxy-7-hydrindone-1 **3** 3693.
- Phenyl-carbinol (Benzylalkohol), Addit. an Äthylmetaphosphat **2** 2083; Methylier. **2** 2639.
- Methyl-phenyl-äther (Anisol), Kondensat.: mit Dicyan u. Benzoylcyanid (+ AlCl₃) **2** 2465, 2471; mit *p*-Methoxy-mandelsäurenitril **2** 2606; mit Dimethoxy-3.4- u. Methyl-3-methoxy-6-cumarilsäurechlorid **3** 3221; spektrochem. Verh. **3** 3191.

- C₇H₈O₂** Methyl-1-dioxy-2.3-benzol (*i*-Homo-brenzcatechin), Oxydat. 2 2178.
 Methyl-1-dioxy-3.4-benzol (Homo-brenzcatechin), Oxydat. zum *o*-Chinon u. Rückbild. aus letzter. 2 2175.
 Methyl-[(oxy-methyl)-2-phenyl]-äther (*O*-Methyl-saligenin), Darst., E. 2 1850.
- C₇H₈O₃** Methyl-[dioxy-2.3-phenyl]-äther (Pyrogallol-methyläther), Sdp., Oxydat. 2 2179.
- C₇H₈O₄** Methyl-1-trioxo-2.4.5-*cyclo*-hexanol (?), B. aus Trimethylketol u. Oxalester, E., A., Methylier. 1 409.
 [δ -Methyl- α , γ -dioxo- δ -oxy-*n*-pentan- α -carboneäure]-lacton (?), B. aus Trimethylketol u. Oxalester, E., A., Methylier. 1 408.
- C₇H₈N₂** Benzaldehyd-hydrazon (*N*-Benzal-hydrazin), Konstitut., Oxydat., Einw. von Hydrazin 2 2200, 2212.
- C₇H₈N₈** γ -Phenyl- α -[tetrazol-1.2.3.4-yl-5]- α -tetrazen (Diazotetrazol-phenylhydrazin), B., E., A., Spalt., Na-Salz 3 2952.
- C₇H₈S** Methyl-4-phenylmercaptan (Thio-*p*-kresol), Kondensat. mit Gallussäure 2 2146; Einw. von Ameisensäure; Ätzwirk. 3 3240.
 Phenyl-methylmercaptan (Benzyl-mercaptan), Einw. von Ameisensäure 3 3239.
- C₇H₈N** Methyl-2-anilin (*o*-Toluidin), Darst. von Chlor-2-toluol aus — 1 255; B. aus Nitro-2-toluol u. BaO 2 2403; Thermochem. üb. Diazotier. u. Kuppel. mit β -Naphthol 2 2439. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 309.
 Methyl-3-anilin (*m*-Toluidin). — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 310.
 Methyl-4-anilin (*p*-Toluidin), Darst. von Chlor-4-toluol aus — 1 254; Einw. auf d. Farbstoff aus Methyl-[amino-4-phenyl]-sulfid 1 618; Kondensat. mit Jod-3-toluol 2 1247; B. aus Nitro-4-toluol u. BaO 2 2403; Thermochem. üb. Diazotier. u. Kuppel. mit β -Naphthol 2 2437; Zahl d. Kristallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 310.
- Phenyl-carbinamin (Benzylamin), Oxydat. deh. Alloxan u. Isatin 3 3146; Einw.: auf Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2 1 570; auf α , ϵ -Dibrom-*n*-hexan 1 1044; Überf. in d. Benzyl-carbaminat u. in *N,N'*-Dibenzyl-harnstoff 3 3482. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 311. — Hexachloro- u. Hexabromo-rutheneat, B., E., A. 1 307.
- Methyl-phenyl-amin (*N*-Methyl-anilin), Einw. auf Isatinchlorid, B. aus Isatin-[methyl-anilid]-2 1 345; Einw. auf *p*-Benzochinon 3 3616. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 309.
- C₇H₁₀O** Methyl-3-[*cyclo*-hexen-2-on], Redukt. mit Ni + H₂ 1 669, 673. [*cyclo*-Hepten-3-on] (Suberenon), Erkenn. d. »Tropilens« als —; Redukt. 1 464.
 Tropilen, Erkenn. als [*cyclo*-Hepten-3-on], Redukt. zu Suberon 1 464.
- C₇H₁₀O₂** [γ -Methyl- δ -oxy- γ -amylen- β -carbonsäure]-lacton (α , β -Dimethyl-angelicalacton), B., E., A. 2 2194.
- C₇H₁₀O₃** β , δ , ζ -Trioxo-*n*-heptan (α , α' -Bisacetyl-aceton), Verh. geg. alkoh. Bromlsg. 2 2721.

- C₇H₁₀N₂** [Methyl-2-phenyl]-hydrazin, Addit. von Phenylsenföl u. Phenyl-*i*-cyanat 2 1578.
[Methyl-4-phenyl]-hydrazin, Addit. von Phenylsenföl u. Phenyl-*i*-cyanat 2 1578.
N-Methyl-*N'*-phenyl-hydrazin, Einw. von Phenyl-*i*-cyanat 1 578.
- C₇H₁₁N** Trimethyl-2.3.5-pyrrol, B., E., A. 2 2762.
- C₇H₁₂O** Methyl-3-*cyclo*-hexanon, B. bei d. Hydrier. von *m*-Kresol u. Methyl-3-[*cyclo*-hexen-2-on] mit Ni + H₂, Redukt. 1 668, 672.
cyclo-Heptanon (Suberon), Redukt. d. Tropilens zu —; E., A. d. Semicarbazons 1 464.
- C₇H₁₂O₂** δ -Hexylen- α -carbonsäure, B. aus $\alpha, \delta, \varepsilon$ -Tribrom-*n*-hexan, Mg u. CO₂, E., A., Ident. mit d. Säure aus *s*-Oxy-*n*-hexan- α, δ -dicarbonsäure, Oxydat. 1 1047.
- C₇H₁₂O₃** γ, γ -Dimethyl- β -oxo-*n*-valeriansäure (*tert*-Valeryl-essigsäure), B. d. Esters u. Amids 2 2069; B., E., A., CO₂-Abspalt.; Äthylester, Alkylier. dess. u. Kondensat. mit Phenylhydrazin 2 2071.
 γ -Methyl- δ -oxo-*n*-pentan- β -carbonsäure (α, β -Dimethyl-lävulinsäure), B., E., A., Salze, Ester, Anhydroverb., *p*-Nitro-phenylhydrazon 2 2192.
- C₇H₁₂O₄** β -Methyl-*n*-butan- α, δ -dicarbonsäure (β -Methyl-adipinsäure). — Dimethylester, B., E. 2 2012.
- C₇H₁₃N** Imino-1.5-*cyclo*-heptan (Nortropan), B. aus d. *N*-Cyanderiv. 2 1259.
- C₇H₁₃Cl** Methyl-1-chlor-2-*cyclo*-hexan, Redukt. 1 675.
- C₇H₁₄O** Methyl-3-*cyclo*-hexanol, Redukt. mit Ni + H₂, katalyt. B. aus Methyl-3-[*cyclo*-hexen-2-on] 1 668, 673.
Äthyl-*tert*-butyl-keton, B. aus α -*tert*-Valeryl-propionsäure 2 2074.
Di-*n*-propylketon (Butyron), B. aus d. α, α' -Dicarbonsäureester bzw. aus Diäthyl-1.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan-dicarbonsäureester-1.3, E., Semicarbazon 1 527; Überf. in *n*-Heptan dch. Hydrazin 2 2206 Anm.
Di-*i*-propylketon (*i*-Butyron), B. aus Tetramethyl-1.1.3.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan, E., A., Semicarbazon 1 523, 529.
- C₇H₁₄O₃** α, α, γ -Trimethoxy- β -butylen (β -Methoxy-crotonaldehyd-dimethylacetal), B., E. 1 1166.
- C₇H₁₄O₄** α, α -Diäthoxy-propionsäure. — Äthylester, B., E., spektrochem. Verh. 3 3523.
- C₇H₁₄O₆** Epi-rhamnohexose, Definit. 1 361.
Epi-rhodeohexose, Definit. 1 361.
 β -Rhamnohexose, Bezeichn. als Epi-rhamnohexose 1 361.
 β -Rhodeohexose, Bezeichn. als Epi-rhodeohexose 1 361.
 α -Glykose-methyläther (α -Methyl-glykosid), Verwandl. d. α -Pentacetyl-glykose in — (Fischer, Armstrong), vgl. dazu 2 1899.
- C₇H₁₄O₇** Epi-glykoheptose, Bezeichn. d. β -Glykoheptose als — 1 361.
 β -Glykoheptose, Bezeichn. als Epi-glykoheptose 1 361.
- C₇H₁₄Br₂** α, η -Dibrom-*n*-heptan (Heptamethylendibromid), Darst. aus *N, N'*-Dibenzoyl-heptamethylendiamin 2 1468; Einw. von Mg 2 1925.
- C₇H₁₅N** *n*-Propyl-1-pyrrolidin, B., E., A., Salze, Einw. von Bromcyan 2 1254.

C₇H₁₆O₂ Äthyl- $[\alpha, \gamma$ -dimethyl- β -oxy- n -propyl]-äther (Trimethyl-äthylenglykol-äthyläther) (?), Photochem. B. aus Aceton + Diäthyläther, E., A., Überf. in Methyl- i -propyl-keton 2 1555.

C₇H₁₆O₃ Trisäthoxy-methan (Orthoameisensäure-triäthylester), Rk. mit β -C₁₀H₇.MgBr 1 447.

C₇H₁₆S₃ Tris-[äthyl-thio]-methan (Trithio-orthoameisensäure-triäthylester), B. aus Äthylmercaptan + Ameisensäure, E. 3 3239.

C₇H₁₈Si Dimethyl-äthyl- n -propyl-silican, B., E., A. 2 2648.

Trimethyl- n -butyl-silican, B., E., A. 2 2646.

Trimethyl- i -butyl-silican (?), B., E., A. 2 2647.

7 III

C₇H₃O₂Br₃ Tribrom-2.3.5-benzoesäure, Darst. aus Dibrom-3.5-anthraniensäure, E., A., Methylester, Überf. in Dibrom-3.5-salicylsäure, Kondensat. mit Glykokoll + Cu 1 427.

C₇H₄OCl₂ Chlor-4-benzoylchlorid, Rk. mit d. Einw.-Prodd. von Alkalien auf Chinaldin-jodmethylat 2 1422.

C₇H₄O₂Br₂ Oxy-2-dibrom-3.5-benzoesäure, B. aus Tribrom-2.3.5-benzoesäure, E., A.; Ident. d. »Dibrom-5.6-salicylsäure« von Lassar-Cohn u. Schultze mit — 1 428.

Oxy-2-dibrom-5.6-benzoesäure (von Lassar-Cohn u. Schultze), Ident. mit Oxy-2-dibrom-3.5-benzoesäure 1 428.

C₇H₄O₇N₂ Dinitro-3.5-oxy-2-benzoesäure. — Methylester, Rk. mit Toluol- p -sulfonsäurechlorid 3 3737.

Dinitro-3.5-oxy-4-benzoesäure. — Methylester, Rk. mit Toluol- p -sulfonsäurechlorid 3 3737.

C₇H₅ON Benzoxazol-1.2, Azofarbstoffe d. —-Reihe; Synth. von Benzobis-oxazolen 3 2919.

Benz-(i)-oxazol-2.1 (Anthranil, Anthroxan), Homologie von — u. Methyl—; Verh. geg. HCl, Absorpt. im Ultraviolett, Konstitut. 2 2409; vgl. dazu 2 2418 Anm. 2.

Benzonitril- N -oxyd, Nicht-Bild. aus Phenyl-nitro-methan (Entgegn. an Hantzsch u. Schultze) 1 497.

N -Carbonyl-anilin (Phenyl- i -cyanat), Einw. auf Acekaffin 1 304; B. aus Anhydro- $[\alpha, \alpha, N$ -Triphenyl- α -oxy-acethydroxamsäure] 1 366, 372; Einw. auf Na-Nitro-methan u. -äthan 1 497; B. aus d. β -Lactamen d. α, α, β -Triphenyl- u. $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- β anilino-propionsäure 1 525, 532; Einw.: auf N -Methyl- N' -phenyl-hydrazin 1 578; auf Dialkyl-2.4- u. -1.4-thiosemicarbazide 2 1573; auf Oxalyl-benzylcyanid, -trimethylen-dicyanid u. -äthylendicyanid 1 981.

C₇H₅OCl Benzoesäure-chlorid (Benzoylchlorid), Umsetz. mit d. Einw.-Prodd. von Alkalien auf Chinaldin-jodalkylate 2 1420; Einw. von Ätzalkalien + Pyridin 2 1584; Rk. mit Hg(CN)₂ 2 2467; Einw. auf Acetale 3 3212; Rk. mit KNO₃ 3 3335.

C₇H₅OCl₃ Methyl-2-trichlor-3(5).4.6-phenol, Einw. von HNO₃ 1 177 Anm.

C₇H₅OBr Benzoesäure-bromid (Benzoylbromid), Einw. von Mg 2 1643 Anm. 2.

- C₇H₅OBr₃** Methyl-4-tribrom-2.3.6-phenol, B. aus Methyl-[methyl-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-sulfididibromid **1 422**.
- C₇H₅OJ** Jod-2-benzaldehyd, Darst., Identifizier. als Phenylimid, Überf. in Diphenyl-dialdehyd-2.2' **2 2304**.
- C₇H₅O₂Cl** Chlor-2-benzoesäure, B. aus Chlor-2-zimtsäure, E. **1 658**. — Methylester, Rk. mit C₆H₅.MgBr **1 453**.
- C₇H₅O₂Br** Oxy-2-brom-5-benzaldehyd, Kondensat. mit Resacetophenon-diäthyläther **3 3220 Anm.**
 Brom-2-benzoesäure. — Methylester, Rk. mit C₆H₅.MgBr **1 456**.
 Brom-3-benzoesäure. — Methylester, Rk. mit C₆H₅.MgBr **1 457**.
- C₇H₅O₂J** Jod-2-benzoesäure. — Äthylester, Einw. von Zinn **2 2831**.
 Jod-4-benzoesäure. — Methylester, Rk. mit C₆H₅.MgBr **1 459**.
- C₇H₅O₃N** Nitro-2-benzaldehyd, Reinig. **1 654**; Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. Kondensat.-Prodd. mit d. isomer. Amino benzoesäuren **1 1103**; Bemerkk. zur Umwandl. in »Dinitro-2.2'-benzoin« u. »Dinitro-2.2'-benzil« nach Popovici **2 1212**. — Verb. mit Hydroxylamino-2-benzaldehyd (»Agnoto-benzaldehyd«), Einw. von NaOH **2 1966**.
 Nitro-3-benzaldehyd, Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. Kondensat.-Prodd. mit d. isomer. Amino-benzoesäuren **1 1103**; Kondensat. mit Trimethoxy-1.2.4-benzol **2 1477**.
 Nitro-4-benzaldehyd, Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. Kondensat.-Prodd. mit d. isomer. Amino-benzoesäuren **1 1103**; Kondensat. mit Trimethoxy-1.2.4-benzol **2 1477**.
- C₇H₅O₄N** Nitro-3-oxy-2-benzaldehyd, B. aus d. O-Methyläther **1 656**.
- C₇H₅O₅N** Nitro-3-oxy-2-benzoesäure, B. aus d. O-Methyläther **1 655**.
- C₇H₅NS** Benzthiazol, B. von —-Derivv. bei d. elektrolyt. Redukt. nitriert. Rhodan-benzole **3 3637**.
 Rhodan-benzol, Elektrolyt. Redukt. d. — u. sein. Nitroderivv. **3 3636**.
 Phenylsenföhl, Einw. auf Dialkyl-1.2- u. -1.4-thiosemicarbazide, Addit. an α- u. β-Phenyl-carbazinsäureester **2 1575, 1580**; B. aus d. bei 192.5—193° schmelz. Anilin-Deriv. d. p-Tolyl-[β,β-disulphydryl-vinyl]-ketons **2 1696**.
- C₇H₅OCl₂** Methyl-4-dichlor-2.6-phenol, B. aus Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2.6-[cyclo-hexadien-2.5-on-1], E., A., Hydrat, Benzoylier. **1 790, 800**.
- C₇H₅OBr₂** Methyl-4-dibrom-2.6-phenol, B. beim Bromier. d. Methyl-3-oxy-6-benzol-sulfonsäure-1 **1 417**.
- C₇H₅OS₃** α-Thienyl-[β,β-disulphydryl-vinyl]-keton, B., E., A., Dimethyläther, Dibenzoylderiv., Aufspalt. **2 1697**.
- C₇H₅O₂N₂** Benzolazo-ameisensäure. — Äthylester, B. aus u. Redukt. zu β-Phenylhydrazino-ameisensäureester, E., A. **2 1580**.
- C₇H₅O₂S** Phenyl-sulfen, B., Zerfall **1 198**.
 Sulphydryl-2-benzoesäure (Thio-salicylsäure), Rk. mit Pyrogallol **2 2148**; B. aus Thioindigo-Scharlach R. u. dess. N-Methyl-Deriv.; Äthylester u. Überf. dess. in d. Disulfid **3 3101**; Rk. mit Chlor-1- u. -2-, Dichlor-1.5- u. -1.8-anthrachinon **3 3126**.

C₇H₆O₃N₂ β, δ -Dicyan- α -oxo-*n*-valeriansäure (β, δ -Dicyan- α -oxy- α -butylen- α -carbonsäure). — Äthylester (Trimethyldicyanid-oxalester), Einw. von Phenyl-*i*-cyanat, Acetylderiv., Isomerisat. 1 982.

β -Cyan- ϵ -amino- α, ϵ -oxido- α, δ -pentadien- α -carbonsäure. — Äthylester, B. aus u. Umwandl. in Trimethyldicyanid-oxalester, Hydrochlorid 1 984.

Ameisensäure-[nitro-2-anilid], B. bei d. Nitrier. von Formanilid, Bestimm. im Prod. 1 713.

Ameisensäure-[nitro-3-anilid], B. bei Nitrier. von Formanilid; Bestimm. im Prod. 1 713.

Ameisensäure-[nitro-4-anilid], B. bei d. Nitrier. von Formanilid, Bestimm. im Prod. 1 713.

C₇H₆O₄N₂ Methyl-1-dinitro-2,4-benzol (*o, p*-Dinitro-toluol), Kondensat. mit Phthalonsäure 1 1114.

C₇H₆O₅N₂ Methyl-2-dinitro-4,6-phenol, B. aus Methyl-[methyl-3-oxy-4-brom-5- u. -nitro-5-phenyl]-sulfid 1 190; Rk. mit Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid 3 3735.

C₇H₆N₂S Amino-2-benzthiazol, B. bei elektrolyt. Redukt. d. Nitro-2-rhodanbenzols, E., A. 3 3638.

Rhodan-4-anilin, B. bei elektrolyt. Redukt. d. Nitro-4-rhodanbenzols bzw. d. Dirhodan-4,4'-azoxybenzols; E., A. d. Hydrochlorids, Acetylderiv. 3 3642.

C₇H₇ON Phenyl-nitroso-methan, Verh. von Bis- (Bis-nitrosyl-benzyl) in Lsgg.: Beziehh. zum *N*-Benzyl-nitroso-hydroxylamin 3 3066.

Amino-2-benzaldehyd, Kondensat. mit α -Indanon 2 2589.

Ameisensäure-anilid (Formanilid), Quantitat. Verss. üb. Nitrier. d. —; Darst., Schmp. 1 713; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.

C₇H₇OCl Methyl-4-chlor-2-phenol, B. aus Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2,6-[cyclo-hexadien-2,5-on-1], Benzoylier. 1 801.

C₇H₇O₂N Phenyl-nitro-methan, Kondensat. mit Benzaldehyd 2 2016. Phenyl-[methyl-nitronsäure] (*aci*-Phenyl-nitro-methan), Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf d. Na-Salz 1 497.

Methyl-1-nitro-2-benzol (*o*-Nitro-toluol), Redukt. mit BaO 2 2403.

Methyl-1-nitro-4-benzol (*p*-Nitro-toluol), Redukt. mit BaO 2 2403; spektrochem. Verh. 3 2825.

Hydroxylamino-2-benzaldehyd. — Verb. mit Nitro-2-benzaldehyd (\gg Agnoto-benzaldehyd \ll), Einw. von NaOH 2 1966.

Anilino-ameisensäure. — Äthylester (Phenyl-urethan), B. aus d. *cycl.* Einw.-Prodd. von Phenyl-*i*-cyanat auf Oxalyl-benzylcyanid u. -trimethyldicyanid 1 985.

Amino-2-benzoesäure (Anthranihsäure), Bromier. 1 426; Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. Kondensat.-Prodd. mit d. isomer. Nitro-benzaldehyden 1 1103; B. aus Dehydro-indigo bzw. Diisatinsäure 2 1458, 1462; B. bei d. Indigo-Aufspalt. 3 3104; Rk. mit Chlor-dithioameisensäureester 3 3233; Unterscheid. von d. *p*-Verb. 3 3306 Anm.

Amino-3-benzoesäure, Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. Kondensat.-Prodd. mit d. isomer. Nitro-benzaldehyden 1 1103.

Amino-4-benzoesäure, Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut. bei d. Kondensat.-Prodd. mit d. isomer. Nitro-benzaldehyden **1** 1103; Unterscheid. von d. *o*-Verb. **3** 3306 Anm.

[Oxy-2-benzoesäure]-amid (Salicylamid), B. aus *O*-[Carbäthoxy-salicylo]-salicylsäure **1** 436.

C₇H₇O₅N₃ Dimethyl-1.3-kaffolid, Überf. in d. Lactimid d. Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-carbonsäure-5 **2** 1523.

Dimethyl-1.7-kaffolid (Apokaffein), Verlauf d. B. aus Trimethyl-1.3.7-harnsäure; B. aus Trimethyl-1.3.7-[harnsäureglykol-4.5-diäthyläther] **1** 284, 292.

Methyl-[amino'-4-dinitro-2.3-phenyl]-äther (Dinitro-2.3-anisidin), B. aus d. Nitrobenzoyl-Derivv. **2** 2364.

Methyl-[amino-4-dinitro-2.5-phenyl]-äther (Dinitro-2.5-anisidin), B. aus d. Nitrobenzoyl-Derivv. **2** 2364.

C₇H₅ON₂ Methyl-2-diazobenzol (*o*-Diazo-toluol), Thermochem. üb. B. d. Na-Salz. **2** 2433, 2439.

Methyl-4-diazobenzol (*p*-Diazo-toluol), Thermochem. üb. B. d. Na-Salz. **2** 2433, 2438.

Methyl-2-benzoldiazoniumhydroxyd, Neutralisat.-Wärme u. B. d. *n*-Diazotate **2** 2430. — Chlorid, Einw. von Cu₂Cl₂ **1** 255; Thermochem. üb. B., Einw. von NaOH u. Kuppel. mit β -Naphthol **2** 2439.

Methyl-4-benzoldiazoniumhydroxyd, Neutralisat.-Wärme u. B. d. *n*-Diazotate **2** 2431. — Chlorid, Einw. von Cu₂Cl₂ **1** 254; Thermochem. üb. B., Einw. von NaOH u. Kuppel. mit β -Naphthol **2** 2437.

C₇H₅OMg Methyl-4-phenylmagnesiumhydroxyd. — Bromid, Darst., Reakt. mit Methyl-äthyl-keton **2** 1219.

C₇H₅O₂N₂ *N*-Benzyl-nitroso-hydroxylamin, B. von Phenyl-diazomethan bei d. Zers.; Beziehh. zum Bis-[phenyl-nitroso-methan] **3** 3066.

[α -Phenyl-hydrazino]-ameisensäure. — Äthylester, Darst. aus Benzaldehyd-phenylhydrazon, E., Hydrochlorid, Einw. von Phenylsenföl **2** 1583.

[β -Phenyl-hydrazino]-ameisensäure (Phenyl-carbazinsäure). — Äthylester, Einw. von Phenylsenföl u. salpetrig. Säure; Rückbild. aus d. Azokörpern; Hydrochlorid **2** 1580.

C₇H₅O₂N₄ Dimethyl-3.7-dioxo-2.6-[purin-tetrahydrid-1.2.3.6] (Theobromin), Kaffolid-Abbau d. —; Einw. von KClO₃+HCl bzw. von Chlor **2** 1524.

C₇H₅O₃N₂ *N*-[Methyl-2-nitro-6-phenyl]-hydroxylamin, B., E. zweier neuen Formen d. — **2** 2045.

[*N*-(Pyrroyl-2)-amino]-essigsäure (α -Pyrroyl-glycin), B., E., A., Äthylester **3** 3170.

C₇H₅O₃N₄ Dimethyl-3.7-harnsäure, Kaffolid-Abbau d. —; Darst. **2** 1524, 1528.

C₇H₅O₃S Methyl-2-benzol-sulfonsäure-1, B., E., Trenn. von d. Isomeren, reziproke Umwandl. d. *o*- u. *p*-Säuren **2** 2504, 2519; vgl. dazu **3** 3179, 3556.

Methyl-3-benzol-sulfonsäure-1, B., E., Trenn. von d. Isomeren; Verss. zur Isomerisat. **2** 2504, 2513, 2519; vgl. dazu **3** 3179, 3556.

Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1, B., E., Trenn. von d. Isomeren; reziproke Umwandl. d. *o*- u. *p*-Säure **2** 2504, 2519; vgl. dazu **3** 3179, 3556.

- C₇H₈O₄S** Methyl-3-oxy-6-benzol-sulfonsäure-1, Darst., K-Salz, Bromier. 1 417.
- C₇H₉ON** Methyl-[amino-4-phenyl]-äther (*p*-Anisidin), Oxydat. mit FeCl₃ 1 619; Einw. von *o*-, *m*- u. *p*-Nitro-benzoylchlorid u. Nitrier. d. Prodd. 2 2362.
- C₇H₉O₂N** β -Amylen- β,γ -[dicarbonsäure-imid] (Methyl-äthyl-malein-imid), Überf. von synthet. Dimethyl-2,4-äthyl-3-pyrrol in —, E., A. 2 2766; B. aus *i*-Hämopyrrol u. synthet. Dimethyl-2,4-äthyl-3-pyrrol 3 3708.
- C₇H₉O₃N₃** Apo-äthyltheobromin, Erkenn. als Dimethyl-1,9-äthyl-7-[spiro-5,5-dihydantoin] 1 287.
- C₇H₉O₃Cl** [β -Oxo- ε -oxy- ζ -chlor-*n*-hexan- γ -carbonsäure]-lacton (α -Acetyl- δ -chlor- γ -valerolacton), Darst. 2 1511.
- C₇H₉O₄N** *O*-Äthyl-tetronsäure- α -[carbonsäure-amid], Erkenn. als β,γ -Oxido- α -propylen- α -[carbonsäure-äthylester]- α -[carbonsäure-amid] 2 1760.
- C₇H₉O₄As** [Methyl-3-oxy-4-phenyl]-arsinsäure, Nitrier. 3 3448.
- C₇H₉O₄P** Orthophosphorsäure-benzylester, B., E., A. d. Ba-Salz. 2 2083.
- C₇H₉O₅N** *O*-Äthyl-tetronsäure- α -hydroxamsäure, Erkenn. als β,γ -Oxido- α -propylen- α -[carbonsäure-äthylester]- α -hydroxamsäure 2 1760.
- C₇H₉NS** Methyl-[amino-4-phenyl]-sulfid, Oxydat. mit FeCl₃ u. H₂O₂; Darst.; Umwandl. in u. Rückbild. von Methylthio-3-benzochinon-1,4-imid-1-[methylthio-4'-phenylimid]-4 1 614, 620 Anm.
- C₇H₁₀O₂N₂** [β -Amylen- β,γ -dicarbonsäure-imid]-oxim, B. aus synthet. Dimethyl-2,4-äthyl-3-pyrrol, E., A., Verseif. 2 2766; B. aus *i*-Hämopyrrol u. aus synthet. Dimethyl-2,4-äthyl-3-pyrrol 3 3708.
- C₇H₁₀O₃N₂** Diäthyl-1,3-trioxo-2,4,5-[imidazol-tetrahydrid] (Diäthyl-1,3-parabansäure), B. aus [Diäthyl-1,3-oxy-5-hydantoyl-5]-amid 2 1521.
- C₇H₁₀O₅N₄** Dimethyl-3,7-[harnsäure-glykol-4,5], Erkenn. d. »Dimethyl-3,7-oxy-harnsäure« von Clemm als —; Darst. aus Theobromin, E., A., Isomerisat. 2 1524.
- N*-Methyl-*N'*-[methyl-1-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff, Erkenn. von Clemms »*i*-Oxy-dimethyl-3,7-harnsäure« als —; B. aus Dimethyl-3,7-[harnsäure-glykol-4,5], E., Abbau zu Methyl-1-kaffolid 2 1524, 1529.
- »Oxy-dimethyl-3,7-harnsäure« (von Clemm), Erkenn. als Dimethyl-3,7-[harnsäure-glykol-4,5] 2 1524.
- »*i* Oxy-dimethyl-3,7-harnsäure (von Clemm), Erkenn. als *N*-Methyl-*N'*-[methyl-1-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff 2 1524.
- C₇H₁₁ON** *tert*-Butyl-[cyan-methyl]-keton (*tert*-Valeryl-acetonitril, ω -Cyan-pinakolin), B., E., A., Molgew., Überf. in d. Iminoäther, Verseif. 2 2067.
- C₇H₁₁O₄N₃** Dimethyl-1,3-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-methylamid] (Allo-kaffursäure), Kondensat. mit *N,N'*-Dimethyl harnstoff 1 285, 295.
- C₇H₁₂ON₂** *tert*-Butyl-5-oxy-2-imidazol, B., E., A. 2 2071.

- $C_7H_{12}O_3N_4$ *N*-Methyl-*N*-[dimethyl-1.3-hydantyl-5]-harnstoff (Trimethyl-1.3.6-allantoin), Erkenn. d. »Kaffolins« als —, Spalt.; B. aus Hypokaffein u. Acekaffin, E., A., Überf. in Acekaffin **1** 287, 298, 300.
- $C_7H_{12}O_5N_2$ β -[(α -Carboxy-äthyl)-nitroso-amino]-*n*-buttersäure (Nitrosamino- α -propion- β -buttersäure). — Diäthylester, B., E. **1** 44.
- $C_7H_{13}O_2N$ [γ , γ -Dimethyl- β -oxo-*n*-valeriansäure]-amid (*tert.*-Valeryl-acetamid), B., E., A. **2** 2069.
- $C_7H_{13}O_4N$ β -[(α -Carboxy-äthyl)-amino]-*n*-buttersäure (Imino- α -propio- β -buttersäure), B., E., A., Hydrochlorid, Diäthylester, Nitroso-deriv. **1** 43.
- $C_7H_{15}ON$ Ameisensäure-[di-*n*-propylamid], Spektrochem. Verh. **3** 3200. Ameisensäure-[di-*i*-propylamid]. Spektrochem. Verh. **3** 3200.
- $C_7H_{15}O_2N$ [Hexyl-amino]-ameisensäure. — Äthylester, Spektrochem. Verh. **3** 3201.
- $C_7H_{15}O_2N_3$ Methyl-[α -methyl- α -oxy-*n*-propyl]-[keton-semicarbazon], B., E., A., Spalt. **1** 407.
- $C_7H_{15}O_5N$ Amino-methylglykosid, B., E., Spalt.; A. von Salzen **1** 133.
- $C_7H_{17}ON$ Dimethyl-1.1-piperidiniumhydroxyd. — Jodid, Spektrochem. Verh. d. Lsgg. **3** 3292.

7 IV

- $C_7H_3O_4N_3S$ Dinitro-1.3-rhodan-4-benzol, Elektrolyt. Redukt. **3** 3613.
- $C_7H_3O_6N_2Cl$ Dinitro-3.5-chlor-2-benzoesäure. — Methylester, B. aus [Dinitro-3.5-oxy-2-benzoesäure]-methylester + Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid, E., A. **3** 3737.
- Dinitro-3.5-chlor-4-benzoesäure. — Methylester, B. aus [Dinitro-3.5-oxy-4-benzoesäure]-methylester u. Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid, E., A. **3** 3737.
- $C_7H_4O_2N_2S$ Nitro-1-rhodan-2-benzol, Elektrolyt. Redukt. **3** 3638.
- Nitro-1-rhodan-4-benzol, Elektrolyt. Redukt. **3** 3642.
- $C_7H_4O_3NCl$ Nitro-4-benzoylchlorid, Einw. auf Diamino-1.4- u. Bis-[acetyl-amino]-1.4-nitro-2- bzw. -dinitro-2.3-benzol, sowie auf Dinitro-1.3- u. -diamino-1.3-dioxy-4.6-benzol **3** 2923.
- $C_7H_5O_2NCl_2$ [Nitro-2-phenyl] dichlor-methan (*o*-Nitro-benzalchlorid), Einw. von alkoh. KOH; Darst., E. **2** 1209, 1214 Anm.
- [Nitro-3-phenyl]-dichlor-methan (*m*-Nitro-benzalchlorid), Einw. von alkoh. KOH **2** 1214.
- $C_7H_5O_2NBr_2$ Amino-2-dibrom-3.5-benzoesäure, B., E., A., Überf. in Tribrom-2.4.6-anilin, Diazotier. u. Umwandl. in Dibrom-3.5-phthalsäure u. Tribrom-2.3.5-benzoesäure, Einw. von Toluol-*p*-sulfonsäurechlorid **1** 425.
- $C_7H_5O_3NBr_2$ Methyl-4-nitro-2-dibrom-3.6-phenol, B. aus Methyl-[methyl-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-sulfid, E. **1** 423.
- $C_7H_5O_3N_2S$ Amino-4-nitro-2-rhodan-5-phenol, B., E., A. d. Sulfats u. *O*,*N*-Diacetylderiv. **3** 3646.
- $C_7H_5O_3BrS$ *polym.* Methyl-2-brom-6-[benzo-sulfonchinon-1.4], B., E., A. **1** 188.
- polym.* Methyl-4-brom-6-[benzo-sulfonchinon-1.2], B., E., A. **1** 419.
- $C_7H_5O_4N_2Cl$ Methyl-1-dinitro-3.5-chlor-2-benzol, Darst., E., A., Einw. von Amino-2-phenol **3** 3735.

$C_7H_5ON_2S$ Amino-4-rhodan-3-phenol, E., A., Salze, Acetylier., Diazotier. u. Kuppel. mit β -Naphthol 3 3638.

$C_7H_5O_2NCl$ [Methyl-3-chlor-6-benzochinon-1.4]-oxim-4 (Methyl-3-nitroso-4-chlor-6-phenol), Homochromoisomerie d. — 2 2002; Erwider. 3 3134.

$C_7H_7ON_3S$ Diamino-2.5-oxy-6-benzthiazol, B., E., A. von Salzen, *N,N'*-Diacetylderiv. 3 3643.

Diamino-2.4-rhodan-5-phenol, B., E., A. d. Sulfats; Acetylier. 3 3647.

C_7H_7OBrS Methyl-3-oxy-4-brom-5-phenylmercaptan, B., E., A. Diacetylverb., Oxydat., Methylier. 1 188.

Methyl-3-oxy-6-brom-5-phenylmercaptan, B., E., A., Dibenzoylverb., Oxydat., Methylier. 1 419.

$C_7H_7O_2NS$ Methyl-[nitro-4-phenyl]-sulfid, Darst., Redukt. 1 620 Anm.

$C_7H_7O_2N_4Cl$ Dimethyl-3.7-dioxo-2.6-chlor-8-[purin-tetrahydrid-1.2.3.6] (Chlor-8-theobromin), Darst., E., A., Überf. in Dimethyl-3.7-harnsäure u. der. Glykol-4.5 2 1526.

$C_7H_7O_2ClS$ Phenyl-methan-[sulfonsäure-chlorid] (Benzyl-sulfochlorid), Einw. von *tert.* Aminen 1 198.

Methyl-2-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], Darst., E., Schmp. von Gemisch. mit d. Isomer. 2 2505.

Methyl-3-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], Darst., E., Schmp. von Gemisch. mit d. Isomer. 2 2505.

Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], Einw.: von Triäthylamin 1 199; von Dibrom-3.5-anthranilsäure 1 430; Darst., E., Schmp. von Gemisch. mit d. Isomer. 2 2505; Rk. mit Dinitro-2.6-chlor-4-, Dinitro-2.4-chlor-6- u. Methyl-2-dinitro-4.6-phenol; Verwend. zur Überf. von Dinitro-oxy- in Dinitro-chlor-benzoesäureester 3 3731, 3734.

$C_7H_7O_4N_2As$ Oxo-2-[benzimidazol-dihydrid-2.3]-arsinsäure-4, B., E., A. 3 3097.]

$C_7H_7O_4BrS$ Methyl-3-oxy-4-brom-5-benzol-sulfonsäure-1, Derivv. 1 185.

Methyl-3-oxy-6-brom-5-benzol-sulfonsäure-1, B., E., A. d. K-Salz., Ester, Chlorid 1 417.

$C_7H_5O_5NAs$ [Methyl-3-nitro-5-oxy-4-phenyl]-arsinsäure, B., E., A. 3 3448, 3451.

$C_7H_5O_5NS$ Methyl-2-benzol-[sulfonsäure-1-amid], Löslichk. 2 2514. Methyl-3-benzol-[sulfonsäure-1-amid], Schmp., Löslichk. 2 2506, 2514.

Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-amid], Löslichk. 2 2514.

$C_7H_5O_5N_2As$ [[Methyl-3-amino-4-nitro-5-phenyl]-arsinsäure, B., Einw. von Alkalien 3 3450.

$C_7H_{14}O_7NP$ Verb. $C_7H_{14}O_7NP$, B. aus Glutaminsäure u. Äthyl-metaphosphat, E., A. 2 2086.

$C_7H_{17}O_8NP_2$ Verb. $C_7H_{17}O_8NP_2$, B. aus Alanin u. Äthyl-metaphosphat, E., A. 2 2086.

$C_7H_{20}O_5NP$ [Trimethyl- β -(oxy-äthyl)-ammoniumhydroxyd]-[äthylphosphorsäureester] (Äthyl-cholin-phosphat). — Chlorid, B., E., A. d. Pt-Salz. 2 2083.]

7 V

C₇H₅O₃ClBrS Methyl-3-oxy-4-brom-5-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], B., E., A., Acetylverb., Ester, Überf. in *polym.* Methyl-2-brom-6-[benzo-sulfonchinon-1.4]. Redukt. **1** 187.

Methyl-3-oxy-6-brom-5-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], B., E., A., Acetylverb., Überf. in *polym.* Methyl-4-brom-6-[benzo-sulfonchinon-1.2], Redukt. **1** 418.

7 VI

C₇H₅O₄Cl₂BrSP Phosphorsäure-dichlorid-[methyl-4-brom-2-(chlor-sulfonyl)-6-phenyl]-ester, B., E. **1** 418 Anm.

C₈-Gruppe.

C₈H₆ Phenyl-acetylen, Spektrochem. Verh. **2** 1290; Addit. von Methylalkohol **3** 3519.

C₈H₈ *cyclo*-Octatetraen, Abbau d. *ps*-Pelletierins zu *cyclo*-Octatrien u. —; Vergl. mit Benzol, Darst. aus *cyclo*-Octen-1-bis-[trimethyl-ammoniumhydroxyd-3.6], E., A., Redukt. **3** 3423, 3428, 3443; spektrochem. Verh. **3** 3690.

Vinyl-benzol (Styrol), Spektrochem. Verh.: d. — **2** 1290; d. α - u. β -Alkyl- u. α -Halogen-Derivv. **3** 3684; Vork. im äther. Öl aus Guayule-Kautschuk **2** 2327.

Kohlenwasserstoff C₈H₈ (Gemisch von *bicyclo*-[0.2.4] Octadien-1.3 u. *tricyclo*-Octen?), B. aus *cyclo*-Octatrien-1.3.5-dibromid, E., A., Redukt. **3** 3425, 3441.

C₈H₁₀ *cyclo*-Octatrien-1.3.5, Abbau d. *ps*-Pelletierins zu — u. *cyclo*-Octatetraen; B. aus α -des-Dimethyl-granatenin-methylhydroxyd, E., A., spektrochem. Verh., Redukt., Oxydat., Dibromid **3** 3423, 3428, 3435.

Äthyl-benzol, Spektrochem. Verb. **2** 1290; Rk. mit Dieyan, Blausäure, Säurechloriden u. -cyaniden; Vergl. mit Benzol u. Toluol **2** 2461, 2470.

Dimethyl-1.2-benzol (*o*-Xylol), Derivv. d. —. (II.) **2** 2498.

Dimethyl-1.4-benzol (*p*-Xylol), Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624.

C₈H₁₂ Dimethyl-1.3-*cyclo*-hexadien-1.3, Opt. Verh. von — u. Gemischen mit Dimethyl-1.3-*cyclo*-hexen **2** 2313.

α -*cyclo*-Octadien, Konstantt. **3** 3428.

β -*cyclo*-Octadien, Konstantt. **3** 3428.

tricyclo-Octan, B. aus d. Kohlenwasserstoff C₈H₈ aus *cyclo*-Octatrien-1.3.5-dibromid **3** 3425, 3441.

C₈H₁₄ Dimethyl-1.3-*cyclo*-hexen, Opt. Verh. von Gemischen mit Dimethyl-1.3-*cyclo*-hexadien-1.3 **2** 2313.

bicyclo-[0.2.4]-Octan, B. aus d. Kohlenwasserstoff C₈H₈ aus *cyclo*-Octatrien-1.3.5-dibromid **3** 3425, 3441.

cyclo-Octen, Konstantt. **3** 3428.

C₈H₁₆ *cyclo*-Octan, — Reihe. V. Abbau d. *ps*-Pelletierins zum *cyclo*-Octatrien u. -Octatetraen; Konstantt.; B. aus *cyclo*-Octatrien-1.3.5 u. *cyclo*-Octatetraen E., A. **3** 3423, 3428, 3437, 3444.

C₈H₁₈ *n*-Octan, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens **3** 2981.

8 II

C₈H₄O₂ Bis-carbonyl-3.6-*cyclo*-hexadien-1.4 (Dioxo-7.8-benzochinon-1.4-dimethid, Benzochino-keten), Deficit., Verss. zur Darst. 2 1623.

C₈H₄O₃ Benzol-[dicarbonsäure-1.2-anhydrid] (Phthalsäure-anhydrid), Kondensat.: mit Diphenyl 1 1075; mit Diphenyl-Derivv. 1 1091; mit Thianthren, Dimethyl-2.6-thianthren, Thiodiphenylamin u. *N*-Methylthiodiphenylamin, Diphenylsulfid u. Thio- β -naphthylamin 2 1233; mit Carbazol 2 1249; mit [Dinitro-2.4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amin 2 1741; mit Amino-4-naphthol-2, Naphthyl-1- u. -2-amin 2 1964; mit Tetraoxy-3.5.3'.5'-diphenyl 2 2679; mit Diamino-5.6-acenaphthen 3 2861; mit *m*-Kresol 3 3510; Einw. von Na₂S 3 3028.

C₈H₆O α -Phenyl- β -oxo-äthylen (Phenyl-keten), Darst. von —-Lsgg.; Polymerisat., Einw. von Anilin u. Wasser 1 533.

Cumaron, Phenyl-Wanderung. bei d. Synth. substituiert. — 2 1853; Studien in d. —-Gruppe; Derivv. d. Benzoyl-2- — 3 3215.

C₈H₆O₂ Oxo-3-cumaran (Cumaranon-3), Kondensat-Prodd., Darst. u. Konstitut. d. Verb. C₁₆H₁₀O₃; Einw. von NaOC₂H₅ u. HBr 1 114; Kondensat. mit Nitroso-4-dimethylanilin u. Dioxo-2.3-cumaran-[dimethylamino-4'-phenylimid]-2 1 124.

[(Oxy-methyl)-2-benzoesäure]-lacton (Phthalid), B. von —-Derivv. aus d. Kondensat-Prodd. d. Phthalsäure anhydrids mit Diphenyl-Derivv. 1 1094; B. aus Dithiolphthalsäure-sulfanhydrid, E., A. 3 3029.

C₈H₆O₃ [Methylen-dioxy]-3.4-benzaldehyd (Piperonal), Kondensat.: mit K-[Brom-acetat] + KCN 1 274; mit Trimethoxy-1.2.4-benzol 2 1479; mit Resacetophenon 3 3504; B. aus Fagaramid, E., A. 3 3720.

Benzoyl-ameisensäure, Rk. mit Methyl-4-nitro-3-benzonitril 1 1114.

C₈H₆O₄ [Methylen-dioxy]-3.4-benzoesäure (Piperonylsäure), B. aus Fagaramid, Schmp., A. 3 3721.

Benzol-dicarbonsäure-1.2 (Phthalsäure), Einführ. mehrer. —-Reste in aromat. Verbb. I. Verss. mit Diphenyl 1 1075; II. Verss. mit Diphenyl-Derivv. 1 1091; III. Verss. mit Thianthren, Dimethyl-2.6-thianthren, Thiodiphenylamin u. *N*-Methylthiodiphenylamin 2 1233; IV. Verss. mit Carbazol 2 1249; S- u. N-halt. Derivv. 3 3027.

Benzol-dicarbonsäure-1.4 (Terephthalsäure), B. aus α -Methyl- α -*p*-tolyl-propionsäure u. *n*-buttersäure 2 1223. — Dimethylester, Katalyt. B. von — u. Hexahydro- — aus Δ^1 -Tetrahydro- —, Trenn., E., A. 2 2306.

C₈H₆O₅ Kohlersäure-[carboxy-2-phenyl]-ester ([Carboxyl-oxy]-2-benzoesäure). — Äthylester (*O*-Carbäthoxy-salicylsäure), B., E., A., Verb. mit CCl₄ 1 435.

Kohlensäure-[carboxy-3-phenyl]-ester ([Carboxyl-oxy]-3-benzoesäure). — Äthylester, B., E., A. 1 703.

Kohlensäure-[oxy-2-benzoesäure]-anhydrid, B., Umwandll. 1 433.

C₈H₆O₇ Trioxy-2.4.6-benzol-dicarbonsäure-1.3 (Phloroglucin-dicarbonsäure). — Diäthylester, Konstitut. d. Esters C₂₂H₂₁O₁₃N aus — u. HNO₃ 2 1623 Anm. 3; Nebenprodd. d. —-Darst. 2 1874.

C₈H₆N₄ [Benz-bis-imidazol-1:2.4:3], Synth. von Derivv. u. färbereig. ders. 3 2920.

- C₈H₇N** Indol, Synth. von —-Derivv. aus Diacetyl-[alkyl-phenyl-hydrazone] **1** 264; Wander. d. Carboxylgruppe im —-Ring **2** 1457; elektrol. Redukt. **2** 2159; Kondensat. von *p*-Chinonen mit — u. —-Derivv. mit β -ständig. Wasserstoff **3** 3605, 3609.
Phenyl-acetonitril (Benzyleyanid), Überf. in β -Phenyl-äthylalkohol bzw. dess. Chlorid u. Acetat; Redukt. **3** 2869.
Methyl-4-benzonitril, B. aus Toluol u. Dicyan, E. **2** 2461.
- C₈H₇Cl** α -Phenyl- α -chlor-äthylen (α -Chlor-styrol), Spektrochem. Verh. **3** 3684.
- C₈H₈O** Methyl-phenyl-keton (Acetophenon), Photochem. Verh. **2** 1289; photochem. Rk. mit Diäthyläther **2** 1556; Verlauf d. Bromier. **2** 1552; Konstitut. d. Prod. aus —, CS₂ u. KOH **2** 1698; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624.
- C₈H₈O₂** Methyl-3-oxy-6-benzaldehyd (*p*-Homo-salicylaldehyd), Kondensat. mit Phenyl-chlor-essigsäure **2** 1858.
Methyl-4-oxy-2-benzaldehyd (*m*-Homo-salicylaldehyd), Kondensat. mit Phenyl-chlor-essigsäure **2** 1860.
Methoxy-2-benzaldehyd (*o*-Anisaldehyd), Einw. von KOH, Kondensat. mit [Oxy-4-phenyl]-essigsäure **2** 1850.
Methoxy-4-benzaldehyd (*p*-Anisaldehyd), Kondensat.: mit K-[Bromacetat] + KCN **1** 274; mit [Methoxy-2-phenyl]-essigsäure **2** 1850; mit Cinnamal-aceton; B. aus [δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton; E., A. d. Phenylhydrazons **2** 2693, 2696; B. aus *n*-Propyl-4-anisol, E., A. **2** 2128; elektrol. Redukt. **2** 2148; Reinig., Addit. von HCN **2** 2597.
Methyl-[oxy-2-phenyl]-keton (*o*-Oxy-acetophenon), Farblacke d. —, Rk. mit SnCl₄ **2** 2654, 2657; Darst. aus d. Acetyl-amino-5-Deriv., E., Kondensat. mit Benzaldehyd **3** 3655.
Methyl-[oxy-3-phenyl]-keton (*m*-Oxy-acetophenon), Verb. mit SnCl₄ **2** 2655.
Methyl-[oxy-4-phenyl]-keton (*p*-Oxy-acetophenon), Verb. mit SnCl₄ **2** 2655.
Dimethyl-3.4-benzochinon-1.2, B. d. Phenylhydrazons-2 **2** 2498.
Dimethyl-4.5-benzochinon-1.2, Darst., E. **2** 2179; B. d. Phenylhydrazons-1, Redukt. u. Rückbild. aus d. Dimethyl-1.2-dioxy-4.5-benzol, kryсталlograph. Ident. d. rot. u. gelb. Modifikat. **2** 2498, 2502.
Phenyl-essigsäure, B. aus Phenylketon **1** 537.
Methyl-4-benzoesäure (*p*-Toluylsäure), B. aus *p*-Tolyl-[β,β -disulhydril-vinyl]-keton **2** 1696.
Säure C₈H₈O₂, Isolier. aus Guayule-Kautschuk, E., A., mögl. Ident. mit Phenyl-essigsäure **2** 2824.
- C₈H₈O₃** Oxy-4-methoxy-3-benzaldehyd (Vanillin), Kondensat.: mit K-[Bromacetat] + KCN **1** 275; mit Trimethoxy-1.2.4-benzol **2** 1478.
Methyl-[dioxy-2.4-phenyl]-keton (Resacetophenon), Rk. mit SnCl₄ **2** 2655, 2659; Kondensat. mit Protocatechualdehyd u. Piperonal **3** 3503.
Methyl-[dioxy-2.5-phenyl]-keton (Chinacetophenon), Rk. mit SnCl₄ **2** 2655, 2660.

Phenyl-oxy-essigsäure (*racem.* Mandelsäure), Einw. von PCl_5 **1** 536; Verh. beim Erhit. **1** 545; Verlauf d. Kondensat. mit *m*-Kresol; Einw. auf Chlor-4- u. Brom-4-phenol **2** 1860, 1863; Kondensat. mit Phenol **2** 2617; Anhydrier.-Prod. d. — u. Rückbild. aus d. Verb. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_9$ (?) **3** 3485.

[Oxy-4-phenyl]-essigsäure, Kondensat. mit Methoxy-2-benzaldehyd **2** 1851.

Methyl-4-oxy-2-benzoesäure (*m*-[γ]-Kresotinsäure), Darst. von Dimethyl-3.6-xanthon aus — **3** 3507.

Methoxy-2-benzoesäure (*o*-Anissäure), B. aus Oxy 2-methoxy-4'-stilben u. -dibenzyl, sowie Dimethoxy-2 4'-stilben, E., A.; Trenn. von d. *p*-Verb. **2** 1840, 1848.

Methoxy-4-benzoesäure (*p*-Anissäure), B. aus Dimethoxy-2 4'-stilben, E., Trenn. von d. *o*-Verb. **2** 1849; B. aus *n*-Propyl-4-anisol, E., A. **2** 2128; B. aus *p*-Anisoylcyanid **2** 2465; B. aus [β -Phenyl- β -brom- α , γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton **2** 2696.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ Methyl-[trioxy-2.3.4-phenyl]-keton (Aceto-4-pyrogallol, Gallacetophenon, Alizarin gelb C), Methylier. **2** 1551; Rk. mit SnCl_4 **2** 2657, 2661.

Dimethoxy-2.5-benzochinon-1.4, B. aus d. Oxim-4, E., A. **2** 2296.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ Dioxo-2.5-cyclo-hexan-dicarbonsäure-1.4 (Succinylo-bernsteinsäure). — Diäthylester, Verh. geg. alkoh. Bromlsg. **2** 2721.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ Methyl-phenyl-diazomethan, B. aus Acetophenon-hydrazon **2** 2200.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ Bis-[brom-methyl]-1.2-benzol (*o*-Xylylendibromid), Einw. auf *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendipiperidid, sowie auf Conhydrin u. α -Stilbazolin **1** 482.

Bis-[brom-methyl]-1.3-benzol (*m*-Xylylendibromid), Einw. auf *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendipiperidid **1** 482.

Bis-[brom-methyl]-1.4-benzol (*p*-Xylylendibromid), Einw. auf *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendipiperidid **1** 482.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$ [Indol-dihydrid-2.3], Darst. u. Aufspalt., E., Benzolsulfonyl- u. Benzoylderiv.; Einw. von PCl_5 auf letzter. **2** 2158.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}$ α -Phenyl- β -chlor-äthan, Darst. aus Benzonitril bzw. Benzoesäure-[β -phenyl-äthyl]-amid **3** 2869.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{J}$ Dimethyl-1.3-jod-2-benzol, Verh. geg. Kupfer **2** 2298.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ Dimethyl-3.4-phenol, Rk. mit Benzoldiazoniumsulfat **2** 2498. β -Phenyl-äthylalkohol, Überf. von Benzylcyanid in — bzw. dess. Chlorid u. Acetat **3** 2869.

Äthyl-phenyl-äther (Phenetol), Rk. mit Dicyan u. Benzoylcyanid (+ AlCl_3) **2** 2463, 2474; Kondensat. mit *p*-Methoxy-mandelsäurenitril **2** 2609.

Methyl-*p*,tolyl-äther (*p*-Kresol-methyläther), Einw. von Chlorjod **2** 1708; elektrochem. B. aus Anisaldehyd, E., A. **2** 2751; Einw. von α -Halogen-fettsäurehaloiden **3** 3692.

Methyl-benzyl-äther, B. aus Benzylalkohol u. Dimethylsulfat in wss. Na OH; Fäll. als Ferrocyanat, E., A. **2** 2639.

- C₈H₁₀O₂** [Methoxy-4-phenyl]-carbinol (Anisalkohol), Elektrochem. B. aus Anisaldehyd 2 2150.
 β -[Oxy-4-phenyl]-äthylalkohol (Tyrosol), Vergär. d. *L*-Tyrosins zu —; B., E., A., Dibenzoylderiv.; Entsteh. aus Hefe-Eiweiß, Auftret. bei d. Zucker-Gär., Vork. in Bier u. Wein 1 139; B. bei Einw. von Schimmelpilzen auf *L*-Tyrosin 1 892.
 Tyrosol, Bezeichn. d. β -[Oxy-4-phenyl]-äthylalkohols (s. d.) als — 1 140.
 Dimethyl-1.2-dioxy-4.5-benzol, B. aus Dimethyl-4.5-benzochinon-1.2, E., A., Oxydat. 2 2501.
 Dimethoxy-1.2-benzol (Veratrol), Kondensat.: mit *p*-Methoxy-mandelsäurenitril 2 2609; mit Dimethyl-3.4- u. Methyl-3-methoxy-6-cumarilsäurechlorid 3 3221; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
 Dimethoxy-1.3-benzol (Resorcin-dimethyläther), B. aus Pyrogallol-trimethyläther 2 2135; Rk. mit Dimethyl-3.4-methoxy-6-cumarilsäurechlorid 3 3221.
 Dimethoxy-1.4-benzol (Hydrochinon-dimethyläther), Konstitut. d. Verb. mit Benzochinon-1.4 2 1504; Einw. von Cumarilsäurechlorid, Brom-acetyl bromid u. Dimethyl-3.4-methoxy-6-cumarilsäurechlorid 3 3217.
C₈H₁₀O₃ Methyl-2-oxo-4-[cyclo-hexen-2]-carbonsäure-1. — Äthylester (Hagemannscher Ester), Isomerie u. Desmotropie beim — 1 977.
C₈H₁₀O₄ Dimethyl-1.3-trioxo-2.4.5-cyclo-hexanol(?), B., E., A. 1 410.
 ϵ -Methyl- α -oxo γ -oxy- β , δ -hexadien- α -carbonsäure ([α]-*enol*-Mesityloxyd-oxalsäure). — Äthylester, FeCl₃-Rk. bei tief. Temp. 1 1142. — Methylester, Quantitat. colorimetr. Bestimm. mit FeCl₃; Ketisier. 2 2776.
 ϵ -Methyl- α , γ -dioxo- δ -hexylen- α -carbonsäure ([β]-*keto*-Mesityloxyd-oxalsäure). — Methylester, Wechelseit. Umwandl. d. desmotrop. Formen 2 2776.
 cyclo-Hexen-1-dicarbonsäure-1.4 (*J*¹-Tetrahydro-terephthalsäure). — Dimethylester, B., E., A., gleichzeit. Redukt. u. Oxydat.-Katalyse dch. Pd + H₂ 2 2305.
 [β , δ -Dimethyl- α , γ -dioxo- δ -oxy-*n*-pentan- α -carbonsäure]-lacton (?), B., E., A. 1 409.
C₈H₁₀O₆ γ , ϵ -Dioxo-*n*-hexan- α , δ -dicarbonsäure (Succinyl-acetessigsäure-hydrat). — Äthylester, B., E., A., Einw. von Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Hydrazin u. Semicarbazid 2 2424.
C₈H₁₀N₂ *N*-[α -Phenyl-äthyliden]-hydrazin (Acetophenon-hydrazon), Konstitut., Oxydat. zu Methyl-phenyl-diazomethan 2 2200.
C₈H₁₀N₄ Benzaldehyd-[(imino-amino methyl)-hydrazon] (*N*-[Benzal-amino]-guanidin), Kuppel. mit Diazo-5-tetrazol 3 2951.
C₈H₁₀Br₂ Dibrom-3.6-cyclo-octen-1 (*cyclo*-Octatrien-1.3.5-dibromid), B., E., A., HBr-Abspalt., Rk. mit Dimethylamin 3 3425, 3437.
C₈H₁₁N [α -Phenyl-äthyl]-amin, Äthyl. 1 903.
 [β -Phenyl-äthyl]-amin, Kondensat. mit Methylal 2 2031, 2034; Darst., Überf. in [β -Chlor-äthyl]-benzol 3 2870.

Trimethyl-2.4.6-pyridin (Kollidin), B. aus Jod-4'-dicarbonsäure-ester-35 1 493.

Dimethyl-2.4-anilin. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 310.

Dimethyl-2.5-anilin. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 311.

Dimethyl-3.4-anilin. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 310.

Dimethyl-phenyl-amin (N-Dimethyl-anilin), Addit. an Azodicarbonsäureester 3 3021.

C₈H₁₂O *i*-Propyliden-2-*cyclo*-pentanon, B., E., A., Semicarbazon 3 3209.

Dimethyl-3.5-[*cyclo*-hexen-2-on-1], B., E., katalyt. Redukt. 2 2779.

[*cyclo*-Octen-3-on-1], Erkenn. d. »Granatals« als —; Darst. aus *β*-des-Dimethyl-granatenin, Redukt. zu *cyclo*-Octanon, Oxydat. zu Azelaon 3 3424, 3434.

Granatal, Erkenn. als [*cyclo*-Octen-3-on-1], Redukt., Oxydat. 3 3424, 3434.

C₈H₁₂O₂ Tetramethyl-1.1.3.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan, B. aus u. Depolymerisat. zu Dimethyl-keten; Überf. in *i*-Butyron u. *i*-Buttersäure bzw. der. Derivv.: Einw. von Anilin, Wasser, Alkalien 1 523, 528; pyrochem. Darst. von Dimethylketen aus — 2 2215; Redukt. 3 3285.

Dimethyl-1.1-dioxo-3.5-*cyclo*-hexan (Dimethyl-5.5-[dihydro-resorcin-1.3]), Verh. geg. alkoh. Bromlsg. 2 2721.

β,*δ*-Dimethyl-*α*,*γ*-pentadien-*α*-carbonsäure (*β*,*δ*-Dimethyl-sorbinsäure). — Äthylester, Spektrochem. Verh. 3 3689.

C₈H₁₂O₃ *δ*-Dimethyl-*α*,*γ*-dioxo-*n*-pentan-*α*-carbonsäure (Trimethylacetyl-brenztraubensäure). — Äthylester, B., CO-Abspalt. 2 2072.

C₈H₁₂O₄ *cis-cyclo*-Hexan-dicarbonsäure-1.4 (*cis*-Hexahydro-terephthalsäure), B. aus d. Dimethylester, Schmp. — Dimethylester, Katalyt. B. von — u. Terephthalsäureester aus *Δ*¹-Tetrahydro-phthalsäureester, Trenn., E., A. Verseif. 2 2306.

C₈H₁₂O₅ *γ*-Methyl-*δ*-oxo-*n*-pentan-*β*,*γ*-dicarbonsäure (*α*,*β*-Dimethyl-*α*-aceto-bernsteinsäure). — Dimethylester, B., E., A., Verseif. zu *α*,*β*-Dimethyl-lävulinsäure 2 2192.

C₈H₁₂N₂ Dimethyl-[amino-4-phenyl]-amin, B. aus Indigrot-[*p*-dimethylamino-anil]-2 1 355.

[Cyan-imino]-1.5-*cyclo*-heptan (Cyan-8-nortropan), B., E., A., Verseif., Rk. mit Anilin 2 1259.

C₈H₁₃N Dimethyl-2.3-äthyl-4-pyrrol, Mögl. Ident. d. Hämopyrrols mit — bzw. Verschiedenh. d. Phonopyrrols vom — 2 2761.

Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrol, Synth., Unterscheid. d. Hämopyrrols vom —, mögl. Ident. d. Phonopyrrols mit —; B. aus Methyl-[dimethyl-2.4-pyrryl-3]-[keton-hydrazon], E., A., Pikrat, Einw. von salpetrig. Säure 2 2758, 2765; Unterscheid. d. Hämopyrrols von —; B. aus d. Ketazin (d. »-hydrazon« von Knorr u. Heß), E., Pikrat, Kuppel. mit Diazobenzol-*p*-sulfonsäure 3 3313; Synth., Bemerkk. zu d. Abhandl. von Knorr u. Heß bzw. Fischer u. Bartholomaeus; E., Pikrat, Styphnat, Chlorpikrat, Einw. von N₂O₃, Redukt. 3 3708.

Dimethyl-2.5-äthyl-3-pyrrol, B., E., A. 2 2763.

Hämopyrrol, Konstitut.; Synth. d. Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrols u. Unterscheid. dess. vom — 2 2758; — Frage; Unterscheid. vom Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrol- u. Bemerkk. zur Knorr-Heßschen Synth. dess.; Darst. aus Hämin u. Hämatoporphyrin, E., A. d. Pikrats; Kuppel. mit Diazobenzol-*p*-sulfonsäure 3 3313, 3317; Erkenn. als Gemisch: Bemerkk. zu d. Abhandl. von Knorr u. Heß bzw. Fischer u. Bartholomaeus 3 3707.
i-Hämopyrrol, Vork. im Hämopyrrol, E., Oxydat., Rk. mit Diazobenzol-*p*-sulfonsäure, Redukt. 3 3708.

Phenopyrrol, Wahrscheinl. Verschiedenh. vom Dimethyl-2.3-äthyl-4-pyrrol u. mögl. Ident. d. Hämopyrrols mit letzter. 2 2758.

C₈H₁₃N₃ Methyl-[dimethyl-2.4-pyrrol-3]-[keton-hydrazon], B., E., A., Überf. in Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrol 2 2765; Erkenn. als Ketazin 3 3315: vgl. auch 3 3708.

C₈H₁₄O Dimethyl-3.5-*cyclo*-hexanon, B. bei katalyt. Redukt. d. Dimethyl-3.5-[*cyclo*-hexen-2-ons-1], E., A. 2 2780.

cyclo-Octanon (Azelaon), B. aus »Granatal« (*cyclo*-Octen-3-on-1) Eigg. 3 3424, 3435.

C₈H₁₄O₂ Säure C₈H₁₄O₂ Nr. I, B. aus Caryophyllen-diozonid, E., A., Methylester, Amid 3 3670.

Säure C₈H₁₄O₂ Nr. II (Trimethyl-2.2.3-*cyclo*-butan-carbonsäure-1?), B. aus d. Keton C₁₀H₁₈O (aus *terp*-Caryophyllen), E., A., Methylester, Amid 3 3673.

C₈H₁₄O₃ γ -Äthyl- β -oxo-*n*-pentan- γ -carbonsäure (α,α -Diäthylacetessigsäure). — Äthylester, Eigg., spektrochem. Verh. 3 3533.
 α,γ,γ -Trimethyl- β -oxo-*n*-valeriansäure (α -*tert*-Valeryl-propionsäure), B., E., A., CO₂-Abspalt.; Äthylester, Methylier. dess. u. Kondensat. mit Phenylhydrazin 2 2073.

C₈H₁₄O₄ *n*-Hexan- α,δ -dicarbonsäure (Korksäure), B. aus *cyclo*-Octatrien-1.3.5, E. 3 3437.

C₈H₁₄O₅ ε -Oxy-*n*-hexan- α,δ -dicarbonsäure (α -Äthyl- ε -oxy-adipinsäure), Konstitut. d. bei d. H₂O-Abspalt. entsteh. Säure 1 1047.

C₈H₁₄O₆ α,β -Diäthoxy-äthan- α,β -dicarbonsäure, B. d. Diäthylesters aus Äthoxy-chlor- u. -brom-essigester; E., A., Verseif. dess.; Ag-Salz 3 3213.

C₈H₁₅N Äthyl-2-[pyridin-tetrahydrid-1.4.5.6] (γ -Conicein), Spektrochem. Verh. 3 3202.

[Methyl-imino]-1.5-*cyclo*-heptan (Tropan), Verh. geg. Bromcyan 2 1257.

C₈H₁₆O Dimethyl-3.5-*cyclo*-hexanol. B. bei katalyt. Redukt. d. Dimethyl-3.5-*cyclo*-hexanons, E., A. 2 2780.

i-Propyl-*tert*-butyl-keton (Pentamethyl-aceton), B. aus Pentamethyl-acetessigester, E. 2 2075.

C₈H₁₆O₂ Tetramethyl-1.1.3.3-dioxy-2.4-*cyclo*-butan, B., E., Derivv. 3 3285.

C₈H₁₇N Dimethyl- ε -hexenyl-amin, Erkenn. d. bei d. α -Pipicolin-Abspalt. entsteh. Base als — 3 3064.

Dimethyl-2.4-äthyl-3-[pyrrol-tetrahydrid], B., E., A. d. Pt-Salz., Rk. mit α -Naphthyl-*i*-cyanat 3 3710.

i-Hämopyrrol-tetrahydrid, B., E. d. Pt-Salz., Rk. mit α -Naphthyl-*i*-cyanat 3 3710.

- $C_8H_{17}J$ α -Jod-octan (*n*-Octyljodid), Überf. in Nonylbromid 2 1469.
 $C_8H_{18}O$ Dimethyl-*n*-amyl-carbinol, B. bei Einw. von Aceton auf d. Mg-Deriv. d. Pentamethylendibromids, E., A. 2 1928.
 $C_8H_{20}Pb$ Tetraäthylblei, Einw. von Brom, Jod u. $AgNO_3$ 1 324, 325 Anm., 336.
 $C_8H_{20}Si$ Dimethyl-äthyl- $[\beta$ -metho-*n*-propyl]-silican, B., E., A. 2 2649.
 Dimethyl-di-*i*-propyl-silican (?), B., E., A. 2 2650.
 Trimethyl- $[\gamma$ -metho-*n*-butyl]-silican, B., E., A. 2 2648.
 Tetraäthyl-silican, B., E., A. 2 2650.
 $C_8H_{20}Sn$ Tetraäthyl-zinn, B. aus Dijodzinn-bis-essigester u. $C_2H_5.MgJ$ 2 2329.

8 III

- $C_8H_2O_3Br_2$ Dibrom-3.5-benzol-[dicarbonsäure-1.2-anhydrid], B., E., A. 1 427.
 $C_8H_2O_4N_2$ Dicyan-2.5-dioxy-3.6-benzochinon-1.4 (Cyan-anilsäure), B., E., A., Salze 3 3469.
 $C_8H_4O_2N_2$ [Benz-bis-oxazol-1:2.5:4], Synth. von Derivv. u. färber. Eigg. ders. 3 2921.
 $C_8H_4O_2Cl_2$ Benzol-bis-[carbonsäure-chlorid]-1.4 (Terephthalsäure-dichlorid), Einw. von Mg 2 1643.
 $C_8H_4O_2Br_2$ Benzol-bis-[carbonsäure-bromid]-1.4 (Terephthalsäure-dibromid), B., E., A., Verh. geg. Metalle 2 1625.
 $C_8H_4O_2S$ Benzol-bis-[thiolcarbonsäure-1.2-sulfanhydrid] (Dithiolphthalsäure-sulfanhydrid), Darst., E., Redukt., Überf. in Thiolphthalsäureester 3 3029.
 $C_8H_4O_4Br_2$ Dibrom-3.5-benzol-dicarbonsäure-1.2, B. aus Dibrom-3.5-anthranilsäure, E., A. 1 427.
 C_8H_5ON Benzoylcyanid, B. aus Benzol u. Dicyan (+ $AlCl_3$), E., A., Trenn. von Benzonitril, Rk. mit Anilin, Kondensat. mit aromat. Kohlenwasserstoffen u. Phenoläthern; Darst. aus Benzoylchlorid + $Hg(CN)_2$ 2 2456.
 $C_8H_5OBr_3$ Methyl-5-tribrom-3.4.6-[benzochinon-1.2-methid-2], B., E., A. 1 182.
 $C_8H_5O_2N$ Dioxo-2.3-[indol-dihydrid-2.3] (Oxo-3-oxy-2-indolenin, Isatin), Desmotropie-Erscheinungg. bei —-anilen. IV. 1 338; B. aus Dehydro-indigo; Nachweis als Isatyd; Addit. von HCN , Darst. von Dioxindol aus — 2 1455, 1463; Kondensat. mit Thionaphthenon, α,γ -Indandion u. α -Indanon 2 2585; Oxydat. von Aminosäuren u. Aminen dch. — 3 3145.
 Benzol-[dicarbonsäure-1.2-imid] (Phthalimid), B. aus Phthalsäure- $[\beta$ -oxo-brom-*n*-propyl]-imiden 2 1907; Ausführ. d. —-Rk. in wss. Alkohol; Einw. auf ω -Brom-pinakolin 2 2070; Abspalt. aus β -Phthalimido- α,β -dibrom-propan 3 3086.
 $C_8H_5O_3N$ β -[Furyl-2]- α -cyan-acrylsäure, Darst., E. 1 275.
 [Benz-(*n*-oxazol-2.1)-carbonsäure-3 (Anthranil- α -carbonsäure, Anthroxansäure), CO_2 -Abspalt., spektrochem. Verh., Konstitut. 2 2410, 2416; vgl. dazu 2 2418 Anm. 2; Darst. aus [Nitro-2-benzoyl]-ameisensäure; B., E., A. d. Methyl- u. Äthylester 2 2420.

- $C_8H_5O_3N_3$ [Nitro-2-benzoylcyanid]-oxim, Verh. geg. HCl u. bei d. Beckmannschen Umlager. 2 1535.
- $C_8H_5O_4N$ Nitro-2-oxo-3-cumaran, Umwandl. in Oxindigo, Einw. von Halogenen 1 316.
- $C_8H_5O_4J$ Jod-2-benzol-dicarbonsäure-1.3, B., E., A., Einw. von Kupfer auf d. Methylester 2 2301.
- $C_8H_5O_5N$ [Nitro-2-benzoyl]-ameisensäure (*o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure), Darst., Schmp., A., Redukt. zu Anthroxansäure; Ester 2 2418.
- $C_8H_5O_6N_5$ Purpursäure. — NH_4 -Salz (Murexid), B. bei d. Einw. von Alloxan auf α -Aminosäuren u. fettaromat. Amine 3 3146.
- $C_8H_5O_7N$ Kohlensäure-[carboxy-4-nitro-2-phenyl]-ester (Nitro-3-[carboxyl-oxy]-4-benzoesäure). — Äthylester-4', B., E., A. 1 704.
- $C_8H_5ON_2$ Benzoylcyanid-oxim (Benzo-cyan-aldoxim), Verh. geg. HCl u. bei d. Beckmannschen Umlager. 2 1535.
- $C_8H_5OCl_2$ Phenyl-chlor-[essigsäure-chlorid], Darst., E., Einw.: von Zink 1 536; von $NaOCH_3$ 2 1639.
- $C_8H_5OCl_4$ Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2.6-[cyclo-hexadien-2.5-on-1], B., E., A., Redukt., Einw. von CH_3MgI 1 790, 799.
- C_8H_5OS Oxy-3-thionaphthen (Thionaphthenon-3, Thio-indoxyl), Kondensat. mit Isatin-anil-2; Spalt. d. Indigrot- u. [Thioindigo-Scharlach]-anils-2 dch. — 1 341, 347, 351; Kondensat.: mit Aceantliren-chinon-1.2 1 854; mit Isatin(säure) 2 2586; mit *N*-Methyl-isatin u. —aldehyd-2 3 3103, 3107.
- $C_8H_5O_2N_2$ Phenyl-nitro-acetonitril, B., E., A., Salze 3 2899, 2903.
Methyl-2-nitro-5-benzonitril, Kondensat. mit Phthalonsäure, Verss. zur Verseif. 1 1114, 1118, 1124.
Methyl-4-nitro-3-benzonitril, Kondensat. mit Benzoyl-ameisensäure u. Phthalonsäure, Verseif. 1 1114, 1118, 1124.
- $C_8H_5O_2Cl_2$ [Oxy-2-chlor-5-phenyl]-[chlor-methyl]-keton, B., E., A. 3 3655.
- $C_8H_5O_2Br_2$ Dimethyl-2.5-dibrom-3.6-benzochinon-1.4 (Dibrom-*p*-xylochinon), Verb. mit Tribrom-*p*-xylenol; B. aus Dimethyl-2.5-amino-4-dibrom-3.6-phenol, Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-chinol-1.2, -chinitrol-1.2 u. dess. Salpetersäure-Verb. 1 180 Anm. 1, 181, 183.
- $C_8H_5O_2S_2$ Benzol-bis-[thiol-carbonsäure]-1.2 (Dithiol-phthalsäure), B., E., Dimethylester 3 3032.
- $C_8H_5O_3S$ Benzol-carbonsäure-1-[thiol-carbonsäure-2] (Thiol-phthalsäure), B., E., A. von Estern 3 3030.
- $C_8H_5O_4N_2$ Cyan-3-[acetyl-amino]-5-furan-carbonsäure-2, B., E., A., Ester 1 987.
- $C_8H_5O_6N_2$ Methyl-4-dinitro-2.6-benzoesäure, B. aus α -Methyl-*p*-tolyl-propionsäure, E. (Krüger) 2 1223.
- $C_8H_5O_8N_4$ Alloxantin, Auffass. als Oxoniumverb., Vergl. mit Chinhydron 2 2155.
- C_8H_7ON Methyl-3-[benz-(*i*)-oxazol-2.1] (Methyl-anthranil, Methyl-anthroxan), Homologie von Anthranil u. —; Verh. geg. HCl, Absorpt. im Ultraviolett, Konstitut. 2 2409; vgl. dazu 2 2418 Anm. 2.

Oxy-3-indol (Indoxyl), Spalt. d. Indigrot- u. [Thioindigo-Scharlach]-anils-2 dch. — 1 347, 353; Kondensat. mit Aceanthren-chinon-1.2 1 853.

Phenyl-oxy-acetonitril (Mandelsäurenitril), Kondensat. mit Phenolen u. Phenoläthern 2 2596, 2616.

C₈H₇OCl Phenyl-[chlor-methyl]-keton (*o*-Chlor-acetophenon), Verb. mit Hexamethylentetramin 2 1545.

C₈H₇OCl₂ Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-chlor-2-[*cyclo*-hexadien-2.5-on-1], B, E, A., Semicarbazon, Einw. von CH₃.MgJ 1 788, 795.

C₈H₇OBr Phenyl-[brom-methyl]-keton (*o*-Brom-acetophenon), Verb. mit Hexamethylentetramin 2 1545; Verlauf d. B. aus Acetophenon 2 1552.

C₈H₇OBr₃ Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-phenol (Tribrom-*p*-xylenol), Einw. von HNO₃; Darst., Verb. mit Dibrom-*p*-xylochinon; Rückbild. aus d. Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-chinitrol-1.2 1 177.

C₈H₇O₂N Dioxy-2.3-indol (Oxo-2-oxy-3-[indol-dihydrid-2.3], Dioxindol), B. aus Dehydro-indigo bzw. Disatinsäure u. Chinisatinsäure; Nachweis als Isatyd bzw. dch. Küpen-Wirk. auf Indigo; Darst. aus Isatin 2 1455, 1464.

C₈H₇O₂N₃ Phenyl-1-dioxo-3.5-[triazol-1.2.4-tetrahydrid] (Phenyl-1-urazol), Einw. von Phenylhydrazin u. Anilin 1 571.

C₈H₇O₂Cl Phenyl-chlor-essigsäure, Kondensat. mit Methyl-3-oxy-6- u. Methyl-4-oxy-2-benzaldehyd 2 1858.

Methyl-4-chlor-2-benzoesäure, B. aus Methyl-4-dichlor-2,β-styrol, E, A. 1 789, 797.

Methoxy-4-benzoylchlorid, Rk. mit Hg(CN)₂ 2 2465.

C₈H₇O₂Br₃ Dimethyl-2.5-oxy-2-tribrom-3.4.6-[*cyclo*-hexadien-3.5-on-1] (Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-benzochinol-1.2), B., E., A., Abspalt. von HBr 1 181.

C₈H₇O₂J Methyl-3-jod-2-benzoesäure, B., E., A., Rk. d. Methylesters mit Kupfer 2 2303.

C₈H₇O₃N [Amino-2-benzoyl]-ameisensäure (Isatinsäure), Einw. von Nitroso-benzol 1 343; Kondensat. mit Thionaphthenon, α,γ-Indandion u. α-Indanon 2 2585.

C₈H₇O₃Cl [Dioxy-3.4-phenyl]-[chlor-methyl]-keton ([Chlor-aceto]-4-brenzcatechin), Darst., E., Diacetat u. Verb. dess. mit Hexamethylentetramin, Überf. in [Amino-aceto]-4-brenzcatechin 2 1548.

C₈H₇O₄N Nitro-3-methoxy-2-benzaldehyd, Verseif., Oxydat. 1 641, 655. [Nitro-4-phenyl]-essigsäure, Kondensat. mit Benzaldehyd 1 1107.

Methyl-2-nitro-5-benzoesäure. — Methylester, Darst., E., A., Kondensat. mit Benzaldehyd 1 1119.

Methyl-4-nitro-3-benzoesäure. — Methylester, B. aus d. Nitril, E. 1 1124.

Amino-2-benzol-dicarbonensäure-1.3, Darst., Diazotier. u. Überf. in Jod-2-*i*-phthalsäure 2 2301.

C₈H₇O₅N [Nitro-2-phenyl]-oxy-essigsäure (*o*-Nitro-mandelsäure), Oxydat. zu *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure 2 2419.

Nitro-3-methoxy-2-benzoesäure, B., E., A., Verseif. 1 641, 655.

Nitro-3-methoxy-4-benzoesäure, B. aus *n*-Propyl-4-nitro-2-anisol, E., A. 2 2129.

- C₈H₇O₅N₃** Essigsäure-[dinitro-2,4-anilid], B. bei Einw. von absol. HNO₃ auf Acet- u. Diacetanilid **1 716**.
- C₈H₈OCl₂** Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-[cyclo-hexadien-2,5-on-1], Kondensat. mit α -Brom-essigester u. Zink **1 588, 593**; Einw.: von Chlor **1 788, 795**; von ClH₃.MgJ **2 1595, 1602**.
- C₈H₈OCl₄** Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-5,6-[cyclo-hexen-2-on-1], B., E., A., Abspalt. von HCl **1 788, 795**.
- C₈H₈OCl₆** *cis*-Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-tetrachlor-2,3,5,6-cyclo-hexanon, B., E., A., Umwandl. in Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2,6-[cyclo-hexen-2-on-1] **1 789, 798**.
- trans*-Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-tetrachlor-2,3,5,6-cyclo-hexanon, B., E., A., Umwandl. in Methyl-4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2,6-[cyclo-hexen-2-on-1] **1 789, 797**.
- C₈H₈O₂N₂** [Benzal-hydrazino]-ameisensäure. — Methylester, B., E., A. **3 3024**.
- C₈H₈O₂Br₂** Dimethyl-1,4-dioxy-2,5-dibrom-3,6-benzol (Dibrom-*p*-xylohydrochinon), B. aus d. Diacetat bzw. Dimethyl-2,5-tribrom-3,4,6-chinitrol-1,2 **1 181**.
- C₈H₈O₃N₂** Essigsäure-[nitro-2-anilid], B. bei d. Nitrier. von Acet- u. Diacetanilid; Bestimm. im Prod. **1 715**.
- Essigsäure-[nitro-3-anilid], B. bei d. Nitrier. von Acet- u. Diacetanilid; Bestimm. im Prod. **1 715**.
- Essigsäure-[nitro-4-anilid], B. bei d. Nitrier. von Acet- u. Diacetanilid; Bestimm. im Prod. **1 715**.
- [Nitro-essigsäure]-anilid, B. aus Phenyl-*i*-cyanat + Na-Nitro-methan, E., A., Verseif. **1 499**.
- N*-Phenyl-harnstoff-*N'*-carbonsäure (Phenyl-allophansäure). — Methylester, B., E., A. **3 3162**.
- C₈H₉ON** Phenyl-[amino-methyl]-keton (ω -Amino-acetophenon), Darst.; E., A. d. Hydrochlorids u. Hydrobromids, Einw. von Chlor-ameisensäureester **2 1545**.
- Essigsäure-anilid (Acetanilid), Quantitat. Verss. üb. Nitrier. d. — **1 715**.
- C₈H₉OBr** Phenyl-[β -brom-äthyl]-äther (ω -Brom-phenetol), Rk. mit Malonester **2 1507**.
- C₈H₉OJ** Methyl-[methyl-4-jod-2-phenyl]-äther (*o*-Jod-*p*-kresol-methyläther), B. aus Methyl-*p*-tolyl-äther u. Chlorjod; Trenn. von d. *m*-Verb., E., Einw. von Chlor **2 1709**.
- Methyl-[methyl-4-jod-3-phenyl]-äther (*m*-Jod-*p*-kresol-methyläther), B., E., A., Einw. von Chlor **2 1709**.
- C₈H₉O₂N** Äthyl-1-nitro-4-benzol, Redukt. **2 2462**.
- [Amino-methyl]-[oxy-4-phenyl]-keton, B., E., A., Hydrochlorid, Einw. von Chlor-ameisensäureester **2 1547**.
- [Benzyl-amino]-ameisensäure. — Benzylamin-Salz, B., E., Überf. in *N,N'*-Dibenzyl-harnstoff **3 3482**.
- α -Anilino-essigsäure (*N*-Phenyl-glycin). — Äthylester, Darst., Mercurier. **2 1301**.
- Phenyl-amino-essigsäure (*C*-Phenyl-glycin), Oxydat. dch. Alloxan, Isatin u. *p*-Benzochinon **3 3146**.

- Methyl-3-amino-2-benzoesäure, Diazotier. u. Überf. in Methyl-3-jod-2-benzoesäure **2** 2303.
- Essigsäure-[oxy-2-phenyl]-amid, B. aus d. *N,N,O*-Triacetyl-[amino-2-phenol] **2** 2501.
- [Phenyl-oxy-essigsäure]-amid (Mandelsäure-amid), B. aus d. Verb. $C_{32}H_{26}O_9$ (?) (aus Mandelsäure), E. **3** 3487.
- $C_8H_9O_2J$ Methyl-[methyl-4-jodoso-3-phenyl]-äther, B., E., A., Einw. von Säuren **2** 1710.
- $C_8H_9O_3N$ [Amino-methyl]-[dioxy-3.4-phenyl]-keton, B., E., A., Hydrochlorid **2** 1548.
- $C_8H_9O_4N$ Nitroso-1-oxy-2-dimethoxy-4.5-benzol (Dimethoxy-4.5-benzochinon-1.2-oxim-2), B. aus Asaronsäure + N_2O_3 , Erkenn. als Nitroso-1-oxy-4-dimethoxy-2.5-benzol **2** 2293.
- Nitroso-1-oxy-4-dimethoxy-2.5-benzol (Dimethoxy-2.5-benzochinon-1.4-oxim-4), Erkenn. d. »Nitroso-1-oxy-2-dimethoxy-4.5-benzols« (aus Asaronsäure + N_2O_3) als —; Darst., E., A. zweier Modifikatt., Verseif., Methylier., Redukt. **2** 2293.
- Nitro-1-dimethoxy-2.4-benzol (Nitro-4-resorcin-dimethyläther), B., E., A. **1** 755; Redukt. **2** 2387.
- Nitro-1-dimethoxy-2.5-benzol, Redukt. zur Azoverb. **2** 2389.
- Nitro-1-dimethoxy-3.4-benzol, Redukt. zur Azoverb. **2** 2388.
- $C_8H_9O_4N_3$ Verb. $C_8H_9O_4N_3$. — Diäthylester, B. aus Anilin u. Azol[ameisensäure-äthylester], E., A. **3** 3021.
- $C_8H_9O_5N$ Methyl-5-*i*-oxazol-carbonsäure-4-propionsäure-3 (?). — Äthylester, B. aus Succinyl-acetessigester-hydrat u. Hydroxylamin, E., A. **2** 2426.
- $C_8H_9O_5N_3$ Trimethyl-1.3.7-kaffolid (Allocaffein), B. aus Methyl-1-kaffolid, E. **2** 1530.
- $C_8H_{10}ON_2$ Dimethyl-[nitroso-4-phenyl]-amin (*p*-Nitroso-dimethylanilin), Kondensat. mit Oxo-3-cumaran **1** 124; Einw. von Oxy-3-thionaphthen auf die Verb. aus — u. Indoxylsäure **1** 354; Rk. mit Ketenen **1** 366.
- Essigsäure-[amino-4-anilid] (Acetyl-*p*-phenylendiamin), Diazotier. u. Kuppel. mit Salicylsäure **1** 605.
- Essigsäure-phenylhydrazid (Acetyl-phenylhydrazin), B. aus Glutaryl-bis-acetessigester u. Phenylhydrazin, E. **2** 2428.
- $C_8H_{10}O_3N_4$ Trimethyl-1.3.7-harnsäure, Konstitut. d. Abbau-Prodd. Hypokaffein, Kaffolin u. Acekaffin; Spalt. d. — glykol-diäthyläthers u. Umwandl. in Apokaffein; Oxydat. **1** 282, 291, 299.
- $C_8H_{10}O_4N_2$ Methyl-5-pyrazol-carbonsäure-4-propionsäure-3 (?). — Äthylester, B. aus Succinyl-acetessigester-hydrat u. Hydrazin **2** 2426.
- $C_8H_{10}O_4N_4$ Trimethyl-1.7.9-[spiro-5.5-dihydantoin], Erkenn. d. »Hypokaffains« als —; Synth. aus Methyl-1-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-methylamid], Abbau; Darst. aus Trimethyl-1.7.9-harnsäureglykol-4.5-diäthyläther, E., A., Mol.-Gew., Salze, Methylier.; Umwandl. in Kaffolin **1** 285, 291.
- $C_8H_{10}NCl$ Dimethyl-2.4-chlor-6-anilin, Überf. in Dimethyl-2.4-chlor-6-benzonitril **1** 794, 808.

- C₈H₁₁ON** Dimethyl-3.4-amino-6-phenol, Oxydat. 2 2179; B. aus Dimethyl-4.5-benzochinon-1.2-phenylhydrazon-1, Acetylverb. 2 2498.
Dimethyl-2.4-aceto-3-pyrrol, Darst.; Einw. von Hydrazin u. Überf. in Dimethyl-2.4-äthyl-3-pyrrol 2 2764, 3 3315, 3708.
- C₈H₁₁O₂N** Amino-1-dimethoxy-2.4-benzol, B., E. d. Hydrochlorids, Diazotier. u. Kuppel. mit Resorcin 2 2387.
Trimethyl-2.3.5-pyrrol-carbonsäure-4, B., E., A., Äthylester, CO₂-Abspalt. 2 2762.
- C₈H₁₁O₃N** Amino-1-oxy-4-dimethoxy-2.5-benzol, B., E.; A. von Acylderiv. 2 2295.
- C₈H₁₁O₃N₃** [Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoin-carbonsäure-5]-lactimid, B., E., A., Mol.-Gew. 2 1522.
- C₈H₁₁O₃J** [Methyl-2-methoxy-5-phenyl]-jodiniumdihydroxyd. — Diacetat, B., E., A. 2 1710.
- C₈H₁₁O₈N** Diäthylamin- $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ -tetracarbonsäure (lmino-dibernsteinsäure). — Tetraäthylester, B., E., A. 1 49.
- C₈H₁₁NS** Phenyl-[β -amino-äthyl]-sulfid. — Hydrochlorid, B., E., A., physiolog. Wirk. 3 3632.
- C₈H₁₂ON₄** Methyl-1-phenyl-5-carbohydrazid, B. aus Methyl-3-thio-biazolon-5-anil-2 1 572.
- C₈H₁₂O₅N₂** [γ, ε -Dioxo-*n*-hexan- α, δ -dicarbonsäure]- ε -hydrazon. — Äthylester, B., E., A. 2 2426.
- C₈H₁₂O₅N₄** *N, N'*-Dimethyl-*N*-[methyl-1-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff, B., Spalt. 1 284.
Trimethyl-1.3.7-harnsäure-glykol-4.5, B., Aufspalt. d. Diäthyläthers 1 284, 291.
- C₈H₁₃O₃N₃** »[Oxymethylen-aceton]-sesquioxim«, B., Überf. in Methyl-3- u. -5-*i*-oxazol 1 1161.
Dimethyl-1.3-[methyl-acetyl-amino]-5-hydantoin (Acetyl-acekaffin), Darst. aus Kaffolin, Verseif. 1 289, 300.
- C₈H₁₃O₄N₃** Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], B. aus *N*-[α, α -Dimethyl- γ -oxo-*n*-butyl]-*N'*-[diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff u. Diäthyl-1.3-kaffolid, E., A., Krystallograph. (Johnsen), Acetylier., Alkylier., Verseif., Spalt., Oxydat. 2 1515.
- C₈H₁₄O₂N₂** Tetramethyl-2.2.5.5-dioxo-3.6-piperazin, B., E., A. 1 59 Anm. 3.
[γ -Methyl- α -cyan-*n*-butyl]-amino]-essigsäure. — Äthylester, B., E., A., Hydrochlorid, Verseif. 1 41.
- C₈H₁₄O₃N₄** *N, N'*-Dimethyl-*N*-[dimethyl-1.3-hydantyl-5]-harnstoff (Tetramethyl-1.3.6.8-allantoin), B. aus Oxy-tetramethyl-harnsäure u. Acekaffin, E., A. 1 289, 302.
- C₈H₁₄O₄S** α, α' -Dimethyl-diäthylsulfid- α, α' -dicarbonsäure (α -Thio-bis-*i*-buttersäure), B., E., A., Einw. von H₂O₂ 3 3588.
- C₈H₁₄O₅N₂** γ -Methyl- α -[(carboxymethyl)-nitroso-amino]-*n*-valeriansäure (*C*-*i*-Butyl-nitrosimino-diessigsäure). — Diäthylester, B., E. 1 43.
- C₈H₁₄O₅S** α, α' -Dimethyl-diäthylsulfoxyd- α, α' -dicarbonsäure (α -Thionyl-bis-*i*-buttersäure), B., E., A., Verh. geg. HCl 3 3588.

$C_8H_{15}ON$ Amid d. Säure $C_8H_{14}O_2$ Nr. I (aus Caryophyllen-diozonid), B., E., A. 3 3670.

Trimethyl-2.2.3-*cyclo*-butan-[carbonsäure-1-amid] (?), B., E., A. 3 3673.

$C_8H_{15}O_4N$ α, α' -Dimetho-diäthylamin- β, β' -dicarbonsäure (β -Imino-di-*n*-buttersäure), B., E.; A. d. Diäthylesters u. Cu-Salz. 1 47.

γ -Methyl- α -[(carboxy-methyl)-amino]-*n*-valeriansäure (*C*-i-Butylimino-diessigsäure), B., E., A., Hydrochlorid, Diäthylester, Nitrosoderiv. 1 42.

$C_8H_{17}ON$ α -Piperidino-*n*-propylalkohol (Conhydrin), Rk. mit *o*-Xylylendibromid 1 481, 487.

$C_8H_{17}ON_3$ [Di-*i*-propylketon]-semicarbazon, B., Schmp., A. 1 529.

$C_8H_{18}O_3S$ Schwefligsäure-di- $[\beta$ -metho-*n*-propylester], B. aus Chlorsulfinsäure-*i*-butylester 1 322.

$C_8H_{20}O_2Pb$ Di- $[\alpha$ -metho-*n*-propyl]-bleidihydroxyd. — Dibromid, B., E., A. 1 338.

8 IV

C_8H_1ONCl Oxo-3-chlor-2-indolenin (Isatinchlorid), Einw. von *N*-Methyl-anilin 1 345.

$C_8H_4O_4NCl$ Nitro-2-oxo-3-chlor-2-cumaran, B., E., A. 1 318.

$C_8H_4O_4NBr$ Nitro-2-oxo-3-brom-2-cumaran, B., E., A., Umwandl. in Oxindigo 1 318.

$C_8H_4O_4NJ$ Nitro-2-oxo-3-jod-2-cumaran, B., E., A., Umwandl. in Oxindigo 1 318.

$C_8H_5ON_2Cl$ [Chlor-2-benzoylcyanid]-oxim, Verh. geg. HCl u. bei d. Beckmannschen Umlager. 2 1535.

[Chlor-4-benzoylcyanid]-oxim, Verh. geg. HCl u. bei d. Beckmannschen Umlager. 2 1535.

C_8H_5OCIS Oxy-3-chlor-6-thionaphthen, Kondensat. mit Oxy-3-thionaphthen-aldehyd-2 3 3107.

$C_8H_6O_2ClBr$ [Chlor-methyl]-[oxy-2-brom-5-phenyl]-keton, B., E., A. 3 3655.

$C_8H_6O_5NBr_3$ Dimethyl-3.6-nitro-6-tribrom-2.4.5-[*cyclo*-hexadien-2.4-on-1] (Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-benzochinitrol-1.2), Auffass. von Auwers' Tribrom-*p*-xylochinitrol als —; Darst., E., A., Einw. von. Alkoholen, Acetanhydrid, Acetylchlorid, Wasser, alkoh. NaOH, Redukt., Spalt., Verb. mit HNO_3 1 177.

Dimethyl-2.5-nitro-4-tribrom-3.4.6-[*cyclo*-hexadien-2.5-on-1] (Tribrom-*p*-xylochinitrol von Auwers), Auffass. als Dimethyl-3.6-nitro-6-tribrom-2.4.5-[*cyclo*-hexadien-2.4-on-1] 1 177.

$C_8H_6O_4Cl_2Sn$ Methyl-[oxy-4-(dichlorstannylene-dioxy)-2.3-phenyl]-keton, B., E., A. 2 2661.

$C_8H_7OBr_3S$ Methyl-[(brom-methyl)-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-sulfid, B., E., A., Abspalt. von HBr 1 415, 424.

$C_8H_7O_2NS_2$ [Carboxy-2-anilino]-[dithio-ameisensäure] (Dithioisatosäure). — Äthylester, B., E. 3 3233.

$C_8H_7O_2NHg$ Anhydro-[hydroxymercuri-2-anilino]-essigsäure], B., E., A., Aufspalt. 2 1304.

- C₈H₇O₂Cl₃Sn** Methyl-[(trichlorstannyl-oxy)-2-phenyl]-keton, B., E., A. 2 2657.
- C₈H₇O₃NBr₂** Dimethyl-2.5-nitro-4-dibrom-3.6-phenol, B. aus Tribrom-*p*-xylenol u. Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-chinitrol-1.2; E., A., Acetylverb., Redukt. 1 180.
- C₈H₇O₃Cl₃Sn** Methyl-[oxy-4-(trichlorstannyl-oxy)-2-phenyl]-keton, B., E., A. 2 2659.
Methyl-[oxy-5-(trichlorstannyl-oxy)-2-phenyl]-keton, B., E., A. 2 2660.
- C₈H₇O₆N₂Br₃** Salpetersäure-[dimethyl-3.6-nitro-6-oxy-1-tribrom-2.4.5-(cyclo-hexadien-2.4-yl-1)]-ester, B., E., A., Überf. in Dibrom-*p*-xylochinon u. -*p*-xylohydrochinon-acetat 1 183.
[β-Methyl-ε-nitro-α, γ, δ-tribrom-α, γ-hexadien-α-carbonsäure]-[salpetersäure]-anhydrid (?), B. aus Dimethyl-2.5-tribrom-3.4.6-benzochinitrol-1.2, E., A. 1 177, 184.
- C₈H₇O₈N₂As** [Oxalamido-2-nitro-5-phenyl]-arsinsäure, B., Redukt. u. Überf. in *o* Arsanilsäure 3 3306.
[Oxalamido-4-nitro-3-phenyl]-arsinsäure, B., E., Spalt. 3 3095.
- C₈H₅OBr₂S** Methyl-[methyl-3-oxy-4-dibrom-2.5-phenyl]-sulfid, B., E., A. 1 194.
Methyl-[methyl-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-sulfid, B., E., A., S-Dibromid, Einw. von HNO₃, Acetylverb., Oxydat. 1 422.
- C₈H₅OBr₄S** Methyl-[methyl-3-oxy-4-dibrom-2.5-phenyl]-[sulfid-dibromid], B., E., A. zweier Modifikatt.; Überf. in d. Sulfid, Sulfoxyd u. Sulfon 1 193.
Methyl-[methyl-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-[sulfid-dibromid], B., E., A., Überf. in d. Sulfid, Sulfoxyd u. in Tribrom-*p*-kresol, Einw. von Wasser 1 421.
- C₈H₅O₂NCl** [Amino-3-oxy-6-phenyl]-[chlor-methyl]-keton, Überf. in Oxy-2-dichlor-5, *ω*-acetophenon 3 3655.
- C₈H₅O₂NBr** [Brom-2-anilino]-essigsäure. — Äthylester, B., E. 2 1302.
- C₈H₅O₂NJ** [Jod-2-anilino]-essigsäure. — Äthylester, B., E. 2 1302.
- C₈H₅O₂NAs** [(Acetyl-amino)-4-phenyl]-arsenoxyd, B., E., A., Hydrat, Oxydat. 1 1073.
- C₈H₅O₂Br₂S** Methyl-[methyl-3-oxy-4-dibrom-2.5-phenyl]-sulfoxyd, B., E., A. 1 194.
Methyl-[methyl-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-sulfoxyd, B., E., A. 1 423.
- C₈H₅O₃Br₂S** Methyl-[methyl-3-oxy-4-dibrom-2.5-phenyl]-sulfon, B., E., A. 1 194.
Methyl-[methyl-3-oxy-6-dibrom-2.5-phenyl]-sulfon, B., E., A. 1 423.
- C₈H₅O₄N₃Cl** Dimethyl-[dinitro-2.6-chlor-4-phenyl]-amin, B. aus Dinitro-1.3-dichlor-2.5-benzol + Dimethylamin, E., A. 3 3733.
- C₈H₅O₆NAs** [Oxalamido-4-phenyl]-arsinsäure (Oxanil-arsinsäure), B., E., A., Nitrier. 3 3094.
- C₈H₅ONBr₂** Dimethyl-2.5-amino-4-dibrom-3.6-phenol, B., E., Oxydat. 1 183.

- C₈H₉OCl₂J** [Methyl-2-methoxy-5-phenyl]-jodidechlorid, B., E., A.,
Einw. von NaOH 2 1710.
[Methyl-3-methoxy-6-phenyl]-jodidechlorid, B., E., Rk. mit
Hg(C₆H₅)₂ 2 1709.
- C₈H₉OBrS** Methyl-[methyl-3-oxy-4-brom-5-phenyl]-sulfid, B.,
E., A., Einw. von HNO₃ u. HNO₂, H₂O, Alkalien; Oxydat., Acetylverb.,
Perbromid 1 185, 190, 195.
Methyl-[methyl-3-oxy-6-brom-5-phenyl]-sulfid, B., E., A., Ace-
tylverb., Bromier. 1 420.
- C₈H₉O₂BrS** Methyl-[methyl-3-oxy-4-brom-5-phenyl]-sulfoxyd, B.,
E., A. 1 192.
- C₈H₉O₃NS** Methyl-[methyl-3-nitro-5-oxy-4-phenyl]-sulfid, B., E.,
A., Acetylverb., Überf. in Methyl-2-dinitro-4.6-phenol 1 192.
- C₈H₉O₃NHg** [Hydroxymercuri-2-anilino]-essigsäure, B., E., A. von
Derivv. 2 1801.
- C₈H₉O₃N₂Cl** Trimethyl-1.3.7-chlor-5-*i*-harnsäure, Umwandl. in Hy-
pokaffein 1 292.
- C₈H₉O₃BrS** Methyl-[methyl-3-oxy-4-brom-5-phenyl]-sulfon, B.,
E., A. 1 193.
- C₈H₁₀O₄NAs** [(Acetyl-amino)-4-phenyl]-arsinsäure (Arsacetin), Einw.
von HJ u. PCl₃; Überf. in u. Rückbild. aus [(Acetyl-amino)-4-phenyl]-
arsenoxyd 1 1073; Nitrier. 3 3451 Anm.
- C₈H₁₁O₂NS** Phenyl-[β-amino-äthyl]-sulfon. — Hydrochlorid, B.,
E., A. 3 3631.
- C₈H₁₄O₂N₄S** *N,N'*-Dimethyl-*N*-[dimethyl-1.3-hydantyl-5]-thio-
harnstoff (Tetramethyl-1.2.6.8-thio-7-allantoin), B., E., A. 1 305.
- C₈H₂₀O₃NP** Anhydro-[orthophosphorsäure-äthylester-diäthyl-
amid-*N*-äthylhydroxyd], B., E., A. 2 2078, 2085.

8 V

- C₈H₈ONCl₂As** [(Acetyl-amino)-4-phenyl]-arsendichlorid. — Semi-
hydrochlorid, B., E., A. 1 1074.

C₉ - Gruppe.

- C₉H₈** Inden, Carboxylier. mit Oxalylechlorid 1 206; Untersuchch. in d. —
Reihe; Alkylier., Umwandl. in Di—, —harz u. —carbonsäure-3, Addit.
von HClO n. HCl; B. aus Chlor-1-hydrinden 2 1436, 2216.
- C₉H₁₀** Propenyl-benzol, Ozonid-Spalt. u. chem. Natur d. — aus Trialkyl-
cinnamyl-ammoniumsalzen 3 3224.
- C₉H₁₂** Methyl-1-äthyl-4-benzol, Vergl. d. physikal. Konstantt. von Me-
thylen-3-dimethyl 6.6-*cyclo*-hexadien-1.4, Mesitylen, *ps*-Cumol u. — 2
1598, 1607.
n-Propyl-benzol, B. bei Einw. von Mg auf γ-Phenyl-*n*-propylbromid 3 2872.
Trimethyl-1.3.4-benzol (*ps*-Cumol), Vergl. d. physikal. Konstantt. von
Methylen-3-dimethyl-6.6-*cyclo*-hexadien-1.4, Mesitylen, — u. Methyl-1-
äthyl-4-benzol; B. aus erster. 2 1598, 1606.
Trimethyl-1.3.5-benzol (Mesitylen), Vergl. d. physikal. Konstantt. von
Methylen-3-dimethyl-6.6-*cyclo*-hexadien-1.4, —, *ps*-Cumol u. Methyl-1-
äthyl-4-benzol 2 1598, 1606.

Methylen-3-dimethyl-6.6-*cyclo*-hexadien-1.4, B., E., A., Vergl. d. physikal. Konstantt. mit den. d. Mesitylens, *ps*-Cumols u. Methyl-1-äthyl-4-benzols; Isomerisat. zu *ps*-Cumol 2 1595.

C₉H₁₆ Trimethyl-1.1.3-*cyclo*-hexen-1 (β -*cyclo*-Geraniolen), B. aus d. Chlor-5-Deriv. u. aus *i*-Phoron-chlorid, E., A. 1 674.

C₉H₁₈ Trimethyl-1.1.3-*cyclo*-hexan, B. aus *i*-Phoron u. aus Chlor-5—, E., A. 1 673, 675.

Nonanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2981.

C₉H₂₀ *n*-Nonan, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2981, 2984.

9 II

C₉H₆O₂ Benzopyron-1.2 (Cumarin), Photochem. B. aus Cumarsäure, der. Methylester u. aus Acetyl-cumarinsäure, Überf. in *O*-Alkyl- u. *O*-Acyl-cumarinsäuren 1 643, 650; Einw. von Dimethylsulfat 2 1843 Anm.

Dioxo-1.3-[inden-dihydrid-1.2](α,γ -Diketo-hydrinden), Kondensat. mit Isatin(säure) 2 2587.

β -Phenyl-acetylen- α -carbonsäure (Phenyl-propionsäure), Einw. von Hg-Acetat 1 1057; spektrochem. Verh. 2 1290.

C₉H₆O₅ Trioxy-3.6.8-*bicyclo*-[2.2.2]-[octatetraen-1:7, 2:3, 4:8, 5:6]-carbonsäure-2 (?), B., E., A. 2 1876, 1881.

[Carboxy-2-benzoyl]-ameisensäure (Phthalonsäure), Kondensat mit Dinitro-2.4-toluol, Methyl-4-nitro-3- u. Methyl-2-nitro-5-benzonitril 1 1114.

C₉H₆O₇ Kohlensäure-[(carboxyl-oxy)-2-benzoesäure]-anhydrid. — Diäthylester (Salicylsäure-bis-äthylcarbonat), B. aus Salicylsäure u. Chlor-ameisensäureester 1 432, 437.

C₉H₇N Chinolin, Konstitut. d. —Farbstoffe, Oxydat. d. —alkylhaloide 1 680; —Farbstoffe. I. Apocyanine; Verlauf d. Skraupschen Synth. 1 690; —Farbstoffe; Chinaldiniumverbb. 2 1419; *quart.* Ammoniumchloride aus Diphenyl-harnstoffchlorid u. — 2 1584; Einw. auf Diphenyl-acetylchlorid 2 1620; vgl. dazu 2 1584; Deut. d. Chromoisomerie von —Salzen als Valenzisomerie; Zahl d. chromoisom. —salze; spektrochem. Verh. u. Konstitut. 2 1783, 1799, 1801, 1821; katalyt. Redukt. 2 1993; Konstitut. d. *N*-Alkyl-cyan-chinolane; Synth. von Cinchoninsäure u. ander. —4-Derivv.; B. aus Methyl-1-chinolon-2, Verb. mit Dimethylsulfat 2 2058; Redukt. mit Zn + HCl 2 2114; Konstitut. d. Pseudobasen d. — (II.) 2 2670. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. 1 311.

i-Chinolin, Konstitut. d. —Farbstoffe. Oxydat. d. —alkylhaloide 1 684; spektrochem. Verh. u. Konstitut. d. —salze; Zahl d. chromoisom. —salze 2 1791, 1799, 1801, 1821; Synth. von —Derivv. aus Methylal, β -Phenyl-äthylamin, β -Phenyl-alanin u. Tyrosin; B. aus Oxy-7-[-tetrahydrid-1.2.3.4] 2 2030, 2036; vgl. auch 2 2036, 2480.

C₉H₈O Oxo-1-[inden-dihydrid-1.2] (Indanon-1, α -Hydrindon), Kondensat. mit Isatinsäure u. Amino-2-benzaldehyd 2 2588.

Oxo-2-[inden-dihydrid-1.2] (Indanon-2, β -Hydrindon), B. aus α,β -Hydrindenglykol u. α -Oxy-hydrinden, sowie dess. Äthern u. Acylderivv. 2 1444.

β -Phenyl-äthyl- α -aldehyd (Zimtaldehyd), Kondensat.: mit K-[Brom-acetat] + KCN 1 274; mit *p*-Anisal-aceton 2 2693; photochem. Polymerisat. 2 1560.

$C_9H_8O_2$ Methyl-6-oxo-3-cumaran, Überf. in Dimethyl-6,6'-oxo-3-dicumaranylen-2,3' 1 120.

Oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2] (Oxy-7-hydrindon-1), Synth. von Derivv. 3 3692.

Methyl- $[\alpha$ -phenyl- β -oxo-vinyl]-äther (Phenyl-methoxy-keten), Verss. zur Darst. 2 1638.

fumaroid. (*trans*-) β -Phenyl-äthylen- α -carbonsäure (*synthet.* Zimtsäure^c), Umlager. in d. *i*-Zimtsäure vom F. 42° dech. ultraviolett. Licht 1 666; Poly.— u. der. Ester 1 841; spektrochem. Verh. 1 961; spektrochem. Vergl. d. — mit Hydro.—, Allo.— u. Phenyl-propionsäure 2 1290; Anlager. von Hg-Acetat an — u. der. Ester in verschied. Alkohol. 1 1048; Darst. von β -Phenyl- β -alkyloxy-propionsäuren aus d. Hg-Derivv. d. — 2 1432; Vork. im Guayule-Kautschuk (Weil) 2 2324 Anm. — Äthylester, Polymerisat. u. Rückbild. aus d. *trimol.* (?) —; E., A. 1 846.

maleinoid. (*cis*-) β -Phenyl-äthylen- α -carbonsäure (Allozimtsäure), Polymorphie d. — Modifikatt. 1 827; vgl. dageg. 2 2008; spektrochem. Verh. 2 1290; Lichtrefrakt. d. geschmolz. — bei verschied. Temp. 2 2737; Umwandll. im Schmelzfluß u. in krystall. Form 2 2739; Darst., Umwandl.-Geschwindigk. u. -Wärme, Leitfähigk., Löslichk. in Wasser, kryohydrat. Punkt, Molgew. 3 2966; Umwandll. d. *cis*-Zimtsäuren; Bemerkk. zu d. Abhandll. von Stobbe u. J. Meyer 3 3108, 3156.

i-Zimtsäure vom Schmp. 42°, B. bei d. Einw. von ultraviolett. Licht auf synthet. Zimtsäure 1 666; Lichtabsorpt. d. geschmolz. — bei versch. Temp. 2 2737; Umwandll. im Schmelzfluß u. in krystall. Form 2 2739; Darst., Umwandl.-Geschwindigk. u. -Wärme, Leitfähigk., Löslichk. in Wasser, kryohydrat. Punkt, Molgew. 3 2966; Umwandll. d. *cis*-Zimtsäuren; Bemerkk. zu d. Abhandll. von Stobbe u. J. Meyer 3 3108, 3156.

i-Zimtsäure vom Schmp. 58°, Lichtrefrakt. d. geschmolz. — bei verschied. Temp. 2 2737; Umwandll. im Schmelzfluß u. in krystall. Form 2 2739; Darst., Umwandl.-Geschwindigk. u. -Wärme, Leitfähigk., Löslichk. in Wasser, kryohydrat. Punkt, Molgew. 3 2966; Umwandll. d. *cis*-Zimtsäuren; Bemerkk. zu d. Abhandll. von Stobbe u. J. Meyer 3 3108, 3156.

polym. Zimtsäure, B., E., A., Verseif., Depolymerisat. von Estern u. Anhydriden 1 841.

$C_9H_8O_3$ *cis*- β -[Oxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (Cumarinsäure), B. aus β -[Oxy-2-phenyl]- α -cyan-acrylsäure 1 275; Konstitut., photochem. B. aus Cumarsäure 1 641.

trans- β -[Oxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (Cumarsäure), Schmp., Einw. ultraviolett. Strahlen, B. von Cumarin, Alkylier. 1 643. — Methylester, Darst., E., A., photochem. Umwandl. in Cumarin, Konstitut. 1 649. — Äthylester, Dimorphismus d. — 3 3157.

α -Phenyl- β -oxy-äthylen- α -carbonsäure (Phenyl-[oxy-methylen]-essigsäure). — Methylester, Quantitat. colorimetr. Bestimm. mit $FeCl_3$; B., E., A. d. Fe-Salz. 2 2772, 2774 Anm.

α -Phenyl- β -oxo-propionsäure (Phenyl-formyl-essigsäure). — Äthylester, Einfl. d. Lsg.-Mittel auf d. Keto-Enol-Gleichgew. d. — 2 1566; colorimetr. Bestimm. d. Enolisat. 2 2772.

- β -Phenyl- β -oxy-äthylen- α -carbonsäure (*enol*-Benzoyl-essigsäure). — Methylester, B., E., A., Ketisier. 2 2730. — Methylester, B., E., A., Ketisier., Salze 2 2768.
- β -Phenyl- β -oxo-propionsäure (Benzoyl-essigsäure). — Methylester, Desmotropie d. —; Bestimm. d. Gleichgew. mit alkoh. Bromlsg.: Enolisat., Temp.-Koeff. d. Gleichgew. 2 2729; Enolformen d. — 2 2767. — Äthylester, Kondensat. mit Benzal-ketonen; B. aus Diphenyl-2,6-oxo-4-oxy-2-*cyclo*-hexan-carbonsäureester-1 u. β -Phenyl- α , γ -dibenzoyl-*n*-butter-säureester 1 966, 971; Verh. geg. alkoh. Bromlsg. 2 2721, 2730.
- [Methyl-4-benzoyl]-ameisensäure (*p*-Tolyl-glyoxylsäure). — Äthylester, B. aus d. α -*p*-Tolyl- β -chlor-acrylsäureester, E., A., Phenyl-hydrizon 1 592, 600.
- $C_9H_8O_8$ Dioxo-2',5'-[*cyclo*-propan-*cyclo*-pentan-spiran-1,1']-dicar-säure-3',4', B., E., A., Ester, Spalt. 1 1018.
- $C_9H_8Cl_2$ Methyl-1-[β -chlor-vinyl]-4-chlor-3-benzol, B., E., Oxydat. 1 789, 797.
- $C_9H_8Cl_4$ Methylen-3-methyl-6-[dichlor-methyl]-6-dichlor-2,4-*cyclo*-hexadien-1,4, B., E., Isomerisat. 1 791, 802.
- Methyl-1-[β , β -dichlor-äthyl]-4-dichlor-3,5-benzol, B., E., A. 1 791, 803.
- Dimethyl-1,3-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2,6-benzol, B., E., A. 1 791, 804.
- C_9H_9N Methyl-2-indol (Methyl-ketol), Kondensat. mit *p*-Chinonen Rückbild. aus d. [Methyl-2'-indolyl-3']-2-benzochinon-1,4 3 3607.
- [Chinolin-dihydrid-1,2], B. bei d. Shraupschen Chinolin-Synth., Umwandl. in Chinolin, dess. Dihydrid-1,4 u. Tetrahydrid-1,2,3,4 1 692.
- [Chinolin-dihydrid-1,4], B. bei d. Shraupschen Chinolin-Synth. 1 692.
- Äthyl-4-benzonitril, B. aus Äthyl-benzol u. Dicyan 2 2462.
- $C_9H_9N_3$ Methyl-5-phenyl-1-triazol-1,2,4, B. aus d. —-carbonsäure-3, Erkenn. d. »—« von Bamberger u. de Gruyter als Phenyl-cyan-acetamidin 3 3564.
- Methyl-4-phenyl-1-triazol-1,2,5, B. aus Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-*i*-oxazol 1 241.
- α -[Phenyl-imino]- α -[cyan-amino]-äthan (*N*-Phenyl-*N'*-cyan-acetamidin), Ident. d. »Methyl-5-phenyl-1-triazols-1,2,4« von Bam-berger u. de Gruyter mit — 3 3564.
- C_9H_9Cl Chlor-1-[inden-dihydrid-1,2] (α -Chlor-hydrinden), B., E., Einw. von H_2O u. Alkoholaten 2 1444.
- $C_9H_9Cl_3$ Methylen-3-methyl-6-[dichlor-methyl]-6-chlor-2-*cyclo*-hexadien-1,4, B., E., Isomerisat. 1 789, 796.
- Methyl-1-[β , β -dichlor-äthyl]-4-chlor-3-benzol, B., E., A., HCl-Abspalt. 1 789, 797.
- $C_9H_{10}O$ Oxy-1-[inden-dihydrid-1,2] (Indanol-1), B. aus Chlor-1-hydrinden, E., A., Oxydat., Alkyläther u. Ester 2 1445.
- Cinnamenyl-carbinol (Zimtalkohol), Methylier. 2 2640.
- Methyl-1-phenyl-2-äthylenoxyd, B. opt.-akt. — aus Ephedrin u. *ps*-Ephedrin; Addit. von Methylamin 1 825.

- Methyl- $[\alpha$ -phenyl-vinyl]-äther (α -Methoxy-styrol), Darst., E., spektrochem. Verh. **3** 3520.
- Methyl- $[\beta$ -phenyl-vinyl]-äther (β -Methoxy-styrol), Darst., E., spektrochem. Verh. **3** 3519.
- Äthyl-4-benzaldehyd, B. aus Äthyl-benzol **2** 2462.
- Dimethyl-2,4-benzaldehyd, B. aus Dimethyl-1,4-[dichlor-methyl]-4-[cyclo-hexadien-2,5-ol-1] **2** 1602, 1608.
- Äthyl-phenyl-keton (Propiophenon), B. aus d. Äthylenäther d. Phenyl- $[\beta, \beta$ -disulphydryl-vinyl]-ketons **2** 1699.
- Methyl-*p*-tolyl-keton, B. aus γ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure; Semicarbazon **1** 587; B. aus β -*p*-Tolyl- β -butylen, E., Semicarbazon **2** 1221; Einw. von $\text{CS}_2 + \text{KOH}$; Rückbild. aus d. *p*-Tolyl- $[\beta, \beta$ -disulphydryl-vinyl]-keton **2** 1694.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ Dioxy-1,2-[inden-dihydrid-1,2] (α, β -Hydrindenglykol), B., E., A., Überf. in β -Hydrindon **2** 1443.
- β -Phenyl-propionsäure (Hydro-zimtsäure), Spektrochem. Verh. **2** 1290; B. aus δ -Phenyl- α -butylen **2** 2393.
- Äthyl-4-benzoesäure, B. aus Äthyl-benzol u. Dicyan **2** 2462.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ [Methoxy-2-phenyl]-essigsäure, Kondensat. mit *p*-Anisaldehyd **2** 1850.
- Phenyl-methoxy-essigsäure, Darst., Chlorid, Methylester **2** 1639.
- β -[Methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Methyl-cumarinsäure); Darst., E., Addit. von Brom **2** 1843 Anm.
- β -Phenyl- α -oxy-propionsäure (β -Phenyl-milchsäure), B. von *d*- aus *d, l*-Phenyl-alanin dch. Schimmelpilze, E., A. **1** 894.
- β -Phenyl- β -oxy-propionsäure (β -Phenyl-hydracrylsäure), Darst. von *O*-Alkyläthern d. — aus d. Hg-Derivv. d. Zimtsäure **2** 1432.
- Äthoxy-4-benzoesäure, B. aus Äthoxy-4-benzoylcyanid, E. Anilid **2** 2464.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ *d*- β -[Oxy-4-phenyl]- α -oxy-propionsäure, B. bei Einw. von Schimmelpilzen auf *l*-Tyrosin, E., A. **1** 891, **3** 3741.
- l*- β -[Oxy-4-phenyl]- α -oxy-propionsäure, B. im Tierkörper u. aus *l*-Tyrosin + N_2O_3 (Kotake) **1** 893.
- Dimethoxy-3,4-benzoesäure (Veratrumsäure), B. aus [*m, p*-Dimethoxy-phenyl]-2-tetramethoxy-3,5,7,8-[benzopyron-1,4] **3** 3491.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$ Dimethyl-2,2-dioxo-4,5-cyclo-pentan-dicarbonsäure-1,3 (Diketo-apocampfersäure), Konstitut. d. Alkylier.-Prodd.; Äthyl-1-Deriv. d. Dimethylesters **1** 858.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ Dimethyl-2,5-benzimidazol, Darst., Nitrier. **3** 2999, 3002.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_{10}$ δ -Benzal- α -[tetrazol-1,2,3,4-yl-5]- γ -[imino-amino-methyl]- α -tetrazen (Diazotetrazol-[benzal-amino]-guanidin), B., E., A., Spalt., Na-Salz **3** 2931.
- $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ Methylen-3-methyl-6-[dichlor-methyl]-6-cyclo-hexadien-1,4, B., E., Umwandl. in Dimethyl-2,4-benzaldehyd **2** 1602, 1607.
- Methyl-1- $[\beta, \beta$ -dichlor-äthyl]-4-benzol, B., E., A. **1** 589, 597.
- $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ Methyl-2-[indol-dihydrid-1,2] (Hydro-methylketol), Rk. mit *p*-Chinonen **3** 3609, 3616.
- [Chinolin-tetrahydrid-1,2,3,4], B. bei d. Skraupschen Chinolin-Synth. **1** 692; Rk. mit *p*-Benzochinon **3** 3617.
- [*i*-Chinolin-tetrahydrid-1,2,3,4], Synth. aus β -Phenyl-äthylamin u. Methylal, E., A., Salze, B. aus d. Carbonsäure-3 **2** 2031, 2034.

- C₉H₁₁N₃** Dimethyl-2.5-amino-6-benzimidazol, B., E., Diazotier., Acetylier. **3** 3003.
- C₉H₁₁Br** γ -Phenyl-*n*-propylbromid, Rk. mit Mg + Trioxymethylen **3** 2872.
- C₉H₁₂O** Äthyl-benzyl-äther, B. bei Einw. von Benzylalkohol auf Äthyl-metaphosphat, E., A. **2** 2083.
- C₉H₁₂O₂** Dimethyl-2.5-[*cyclo*-hexadien-1.5]-carbonsäure-1, Spektrochem. Verh. d. Ester **3** 3197.
- C₉H₁₂O₃** Trimethoxy-1.2.3-benzol (Pyrogallol-trimethyläther), Überf.: in Aceto-4- — **2** 1551; in Resorcin-dimethyläther **2** 2135; Kondensat. mit Dimethyl-3.4- u. Methyl-3-methoxy-6-cumarilsäurechlorid **3** 3222.
- Trimethoxy-1.2.4-benzol (Oxyhydrochinon-trimethyläther), Kondensat. mit aromat. Aldehyden **2** 1476.
- Trimethoxy-1.3.5-benzol (Phloroglucin-trimethyläther), Kondensat. mit Dimethyl-3.4- u. Methyl-3-methoxy-6-cumarilsäurechlorid **3** 3222.
- Caryophyllensäure-anhydrid (Trimethyl-1.2.2-*cyclo*-butan-dicarbon-säure-1.3-anhydrid?), B., E., A. **3** 3665.
- Dimethyl-2.2-*cyclo*-pentan-[dicarbonsäure-1.3-anhydrid] (Apocamphersäure-anhydrid), Redukt. **2** 1539.
- C₉H₁₂O₄** Oxy-1-trimethoxy-3.4.5-benzol (Antiarol), Konstitut.; B. aus Amino-1-trimethoxy-3.4.5-benzol, E. **2** 2115, 2124, 2786.
- C₉H₁₂O₈** Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure. — Tetraäthylester, B. **2** 1510.
- C₉H₁₃N** Methyl-äthyl-phenyl-amin, Oxydat., Einw. von Formaldehyd **1** 1061.
- C₉H₁₃Cl** Trimethyl-1.5.5-chlor-3-*cyclo*-hexadien-1.3, Darst. aus *i*-Phoron, Redukt. **1** 670, 674.
- C₉H₁₄O** Trimethyl-1.4.4-[*cyclo*-hexadien-2.5-ol-1], B., E., A., Dehydratat. **2** 1595, 1602.
- Bis-[β -metho- α -propenyl]-keton (Phoron), Katalyt. Redukt. **3** 2863.
- Trimethyl-3.5.5-[*cyclo*-hexen-2-on-1] (*i*-Phoron), Redukt. mit Ni u. Pd + H₂, Einw. von PCl₅ **1** 667, 673; katalyt. Redukt. **2** 2780.
- Dimethyl-7.7-[*bicyclo*-[1.2.2]-hepten-1-on-2] (*D-d*-Fencho-camphoron?), B. aus Homo-apocamphersäure (Pinophansäure), E. d. Semicarbazons **2** 1538.
- Xanthoxylen-keton (?), B., E., Semicarbazon **3** 2889.
- C₉H₁₄O₂** [Dimethyl-2.2-(oxy-methyl)-3-*cyclo*-pentan-carbonsäure-1]-lacton (Apocampholid), B., E., A., Addit. von HBr u. HCN **2** 1539.
- C₉H₁₄O₄** Dimethyl-2.2-*cyclo*-butan-carbonsäure-1-essigsäure-3, Destillat. d. Ca Salz. **3** 3208.
- Caryophyllensäure (Trimethyl-1.2.2-*cyclo*-butan-dicarbon-säure-1.3?), B., E., A., Salze, Dimethylester, Vergl. mit Pinsäure, Anhydrid, Abbau zu α,α -Dimethyl-bernsteinsäure **3** 3659, 3663, 3669, 3676, 3677.
- Dimethyl-2.2-*cyclo*-pentan-dicarbon-säure-1.3 (Apocamphersäure), Synth. d. Äthyl-1- — **1** 858; B. von Ketipinsäure als Nebenprod. d. — Darst. aus Camphen **1** 863.
- Pinsäure, Vergl. mit Caryophyllensäure; B., E., A. d. Dimethylesters d. *d*- u. d. *inakt*. — **3** 3665.

- C₉H₁₄O₅** Di-*n*-propylketon- α, α' -dicarbonsäure. — Diäthylester, B. aus Diäthyl-1.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan-dicarbonsäureester-1.3, E., A., Verseif. 1 522, 527.
- C₉H₁₅N** Dimethyl-2.5-*n*-propyl-3-pyrrol, B., E., A. 2 2764.
Trimethyl-2.3.5-äthyl-4-pyrrol (Phyllopyrrol), Vork. im Hämopyrrol 3 3707.
[Methyl-imino]-1.5-[*cyclo*-octen-2] (*N*-Methyl-granatenin), Darst., E., A., Pikrat, Jodmethylat auf Aufspalt. dess. 3 3424, 3432.
- C₉H₁₅Cl** Trimethyl-3.3.5-chlor-1-*cyclo*-hexen-1, B., E., A., Redukt. 1 674.
- C₉H₁₆O** Trimethyl-3.3.5-*cyclo*-hexanon (*i*-Phoron-dihydrid), Einw. von PCl₅ 1 674; B. bei katalyt. Redukt. d. *i*-Phorons, E., A. 2 2780.
- C₉H₁₆O₂** Säure C₉H₁₆O₂ ([Trimethyl-2.2.3-*cyclo*-butyl]-essigsäure?), B. aus d. Keton C₁₀H₁₈O (aus Caryophyllen), E., A., Ag-Salz, Methylester, Amid 3 3672.
- C₉H₁₆O₃** $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -Tetramethyl- β -oxo-*n*-valeriansäure (α -*tert*-Valeryl-*i*-buttersäure, Pentamethyl-acetessigsäure). — Äthylester, B., E., A., Spalt. 2 2075.
- C₉H₁₆O₄** *n*-Heptan- α, η -dicarbonsäure (Azelaissäure), B. aus d. Mg-Deriv. d. Heptamethylendibromids 2 1926; B. aus α, γ -Undekadien 2 1886.
- C₉H₁₇N** *n*-Octylecyanid (Pelargonsäurenitril), Darst., Redukt. 2 1469.
- C₉H₁₇Cl** Trimethyl-1.1.3-chlor-5-*cyclo*-hexan, B., E., Redukt. 1 675.
- C₉H₁₈O** Bis-[β -metho-*n*-propyl]-keton (*i*-Valeron), Katalyt. Redukt. d. Phorons zu — u. Di-*i*-butylcarbinol 3 2863.
- C₉H₁₈O₂** Verb. C₉H₁₈O₂, B. bei d. photochem. Rk. zwisch. Aceton u. Äthylalkohol, E., A. 2 1287.
- C₉H₁₉Br** α -Brom-*n*-nonan (Nonylbromid), Überf. d. *n*-Octyljodids in —; B. aus Benzoesäure-[*n*-nonylamid], E., A., Umwandl. in Octadecan u. Caprinsäure 2 1470.
- C₉H₂₀O** Bis-[β -metho-*n*-propyl]-carbinol, Katalyt. Redukt. d. Phorons zu *i*-Valeron u. — 3 2863.
- C₉H₂₁N** *n*-Nonylamin, Darst. aus *n*-Octyljodid bzw. -cyanid, E., A., Salze, Benzoylderiv. 2 1469.
Tri-*n*-propylamin, Spektrochem. Verh. d. Lsgg. sein. Salze 3 3292.

9 III.

- C₉H₅O₂Cl** Cumaron-[carbonsäure-2-chlorid], Rk. mit Hydrochinon-dimethyläther u. Resorcin-diäthyläther 3 3217.
- C₉H₅O₃N** Dioxo-3.4-oxy-2-[chinolin-dihydrid-3.4] (Chinisatin), Überf. in Chinisatinsäure u. Auffass. ders. als —-hydrat 2 1460.
- C₉H₅O₄N** Nitro-8-cumarin, B. aus u. Überf. in *o*-Nitro-cumarinsäure 1 655.
- C₉H₅O₄N₃** Dinitro-6.8-chinolin, Addit. von Dimethylsulfat u. Oxydat. d. Prod. 1 636.
- C₉H₅OBr₂** β -Phenyl- α -brom-äthyl- α -[carbonsäure-bromid], B., E., Verh. geg. Metalle 2 1634.
- C₉H₅O₂N₂** Oxo-2-oxy-3-cyan-3-[indol-dihydrid-2.3] (Isatin-hydrocyanid), Darst., Verseif. 2 1463.

C₉H₆O₂S Oxy-2-thionaphthen-aldehyd-3, B., E., A., Aldazin, Anthranilsäure-Deriv. **3** 3101, 3107.

Oxy-3-thionaphthen-aldehyd-2, B., E., A., Phenylhydrazon, Überf. in [(Oxy-3'-thionaphthenyl-2')-methylen]-2-oxo-3-[thionaphthen-dihydrid-2.3]; Kondensat. mit Oxy-3- u. Chlor-6-oxy-3-thionaphthen **3** 3099, 3106.

C₉H₇ON Methyl-4-benzoyleyanid, B. aus Toluol u. Dicyan (+ AlCl₃) **2** 2460.

C₉H₇O₂N Methoxy-4-benzoyleyanid, B. aus Anisol u. Dicyan bzw. Anisoylchlorid u. Hg(CN)₂, E., Verseif., Rk. mit Benzol **2** 2465.

Oxy-2-indol-aldehyd-3 (Oxindol-aldehyd), Darst. aus Thioindigo-Scharlach R, E., Phenylhydrazon, Aldazin, Oxim, Anil **3** 3101.

Oxy-3-indol-aldehyd-2 (Indoxyl-aldehyd), Darst. aus Indigo, Acetylderiv., Phenylhydrazon, Aldazin, Anil: Überf. in [(Oxy-3'-indolyl-2')-methylen]-2-oxo-3-[indol-dihydrid-2.3] **3** 3104.

Methyl-1-dioxo-2.3-[indol-dihydrid-2.3] (N-Methyl-isatin), B. aus d. Anil-2, E. **1** 344; Darst., Kondensat. mit Oxy-3-thionaphthen **3** 3102.

C₉H₇O₂Cl β -[Chlor-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*o*-Chlor-zimtsäure), Umlager. dch. ultraviolett. Licht in d. *allo*-Form u. Rückbild. aus letzter.; B., E., Oxydat., Dibromid, Redukt., Amid **1** 639, 657. *allo*- β -[Chlor-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*allo*-*o*-Chlor-2-zimtsäure), Photochem. B. aus d. u. Umwandl. in d. Stereoisom., E., A., Verb. mit Essigsäure, Einw. von Brom, Redukt., Anilin-Salz, Amid **1** 639, 658.

C₉H₇O₂J β -[Jod-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*o*-Jod-zimtsäure). — Methylester, B., E., Verh. geg. Kupfer **2** 2303.

C₉H₇O₃N Trioxy-2.3.4-chinolin, B. aus Chinisatinsäure **2** 1461.

Oxy-3-indol-carbonsäure-2 (Indoxylsäure), Einw. von Oxy-3-thionaphthen auf d. Verb. aus — u. *p*-Nitroso-dimethylanilin; Kondensat. mit Isatin-[*p*-dimethylamino-anil]-2 **1** 354.

C₉H₇O₄N Chinisatin-hydrat, Erkenn. d. »Chinisatinsäure« als —, Einw. von Alkalien, Aufspalt. **2** 1460.

β -[Amino-2-phenyl]- α,β -dioxo-propionsäure (Chinisatinsäure), Erkenn. als Chinisatin-hydrat **2** 1460.

Oxo-2-oxy-3-[indol-dihydrid-2.3]-carbonsäure-3 (Dioxindol-carbonsäure-3). — Äthylester, B. aus Indoxanthinsäure-äthylester, Synth. aus Isatin-cyanhydrid, E., A. **2** 1463.

Oxo-3-oxy-2-[indol-dihydrid-2.3]-carbonsäure (Indoxanthinsäure). — Äthylester, Isomerisat. zum Dioxindol-[carbonsäure-3-äthylester] **2** 1463.

C₉H₇O₅N *cis*- β -[Nitro-3-oxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*o*-Nitro-cumarinsäure), Einw. von ultraviolett. Licht auf d. Ester, Aufklär. ihr. Verh. bei d. Verseif., Konstitut., B. aus *o*-Nitro-methyl-cumarsäure-methylester **1** 640, 654.

trans- β -[Nitro-3-oxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*o*-Nitro-cumarsäure), Einw. von ultraviolett. Licht auf d. Ester, Aufklär. ihr. Verh. bei d. Verseif. **1** 640, 654.

C₉H₈OCl₂ Dimethyl-2.4-dichlor-3.5-benzaldehyd, B., E., Semicarbazon, Oxydat. **1** 791, 804.

- $C_9H_9OS_2$ Phenyl- $[\beta, \beta$ -disulphydryl-vinyl]-keton, B., E., A., Spalt. d. Äthylen- u. Trimethylenäthers; Konstitut. 2 1698.
- $C_9H_9O_2N_2$ Oxy-2-indol-[aldehyd-3-oxim], B., E. 3 3102.
- $C_9H_9O_2Cl_2$ Dimethyl-2.4-dichlor-3.5-benzoesäure, B., E., A., Methyl-ester 1 791, 805.
- $C_9H_9O_3N_2$ Oxalsäure-[benzal-hydrazid]. — Äthylester, B., E., A. 1 776.
- C_9H_9NCl Dimethyl-2.4-chlor-6-benzonitril, B., E., A., Verseif. 1 794, 808.
- C_9H_9OCl Oxy-1(2)-chlor-2(1)-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Einw. von K-Acetat 2 1442.
- Dimethyl-2.4-chlor-5-benzaldehyd, B., E., Semicarbazon 1 793.
- Dimethyl-2.4-chlor-6-benzaldehyd, B., E., Semicarbazon, Überf. in Dimethyl-2.4-chlor-6-benzonitril 1 793, 808.
- $C_9H_9OCl_2$ Dimethyl-2.4-[dichlor-methyl]-4-chlor-6-[cyclo-hexadien-2.5-on-1], B., E., A., Einw. von $CH_3.MgJ$ 1 792, 806.
- $C_9H_9O_2N$ [Methoxy-2-phenyl]-oxy-acetonitril (*o*-Anisaldehyd-cyanhydrin), Krystallograph. Untersuch. (Weber), Kondensat.: mit Phenolen u. Phenoläthern 2 2610; mit *m*-Kresol 3 3262.
- [Methoxy-4-phenyl]-oxy-acetonitril (*p*-Anisaldehyd-cyanhydrin), Kondensat. mit Phenol u. *p*-Kresol 2 1862; Darst., Schmp., Kondensat. mit Phenolen u. Phenoläthern 2 2597.
- β -[Amino-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*o*-Amino-zimtsäure). — Methylester, B., E., Überf. in Jod-2-zimtsäureester 2 2803.
- $C_9H_9O_2N_3$ Dimethyl-2.5-nitro-6-benzimidazol, Erkenn. d. beim Nitrieren von Dimethyl-2.5-benzimidazol entsteh. Verb. als —; Darst., Eigg., Redukt. 3 2999.
- $C_9H_9O_2Cl$ [Methoxy-4-phenyl]-[chlor-methyl]-keton, Verb. mit Hexamethylenetetramin 2 1546.
- [Methyl-4-oxy-2-phenyl]-[chlor-methyl]-keton, Überf. in Dimethyl-6.6'-oxo-3-dicumaranylen-2.3' 1 120.
- β -[Chlor-2-phenyl]-propionsäure, B. aus *cis*- u. *trans*-Chlor-2-zimtsäure, E. 1 659.
- Phenyl-methoxy-acetylchlorid, B., E., A., Zers. 2 1639.
- Äthoxy-4-benzoylchlorid, Rk. mit Hg-Cyanid 2 2463.
- $C_9H_9O_3N$ [Phenacyl-amino]-ameisensäure. — Äthylester, B., E., A., Redukt. 2 1546.
- $C_9H_9O_4N$ [Carboxy-2-anilino]-essigsäure (Phenylglycin-*o*-carbonsäure), Bromier. 1 429.
- $C_9H_9O_5N$ Kohlensäure-äthyl-[nitro-4-phenyl]-ester, B., E., A. 1 703.
- $C_9H_9O_9N_3$ Trinitro-1.2.3-trimethoxy-4.5.6-benzol, B., E., A. 2 2122.
- $C_9H_{10}ON_2$ [α -Oxo-propionaldehyd]-phenylhydrazon, Überf. d. Phthal-säure- $[\beta$ -oxo- γ -brom-*n*-propyl]-imids in —, E., A. 2 1908.
- $C_9H_{10}ON_4$ Methyl-6-[acetyl-amino]-5-benzotriazol, B., E. 3 3004.
- $C_9H_{10}OCl_2$ Dimethyl-2.4-[dichlor-methyl]-4-[cyclo-hexadien-2.5-on-1], Einw. von Chlor 1 792, 805.

- C₉H₁₀OCl₄** Dimethyl-1.4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-2.6-[*cyclo*-hexadien-2.5-ol-1], B., E., A. zweier stereoisom. —; Dehydratat., Einw. von H₂SO₄ 1 790, 801.
- Dimethyl-2.4-[dichlor-methyl]-4-dichlor-5.6-[*cyclo*-hexen-2-on-1], B., E., A., HCl-Abspalt. 1 792, 805.
- C₉H₁₀OS₃** α -Thienyl-[β,β -bis-methylthio-vinyl]-keton, B., E., A. 2 1697.
- C₉H₁₀O₃N₂** Essigsäure-[methyl-4-nitro-2-anilid], Redukt. 3 3002.
- C₉H₁₀O₅N₂** *n*-Propyl-4-dinitro-2.6-phenol, B., E., A., Acylderivv., Methylier., Diphenylurethan, Kohlensäuremethylester, Redukt. 2 2126, 2129.
- C₉H₁₀O₇N₂** Dinitro-1.2-trimethoxy-3.4.5-benzol, B. aus *O*-Trimethylgallussäure u. der. Mononitroderiv., Schmp. 2 2116, 2123.
- Dinitro-1.3-trimethoxy-4.5.6-benzol, B., E., A. 2 2121.
- C₉H₁₁ON** Oxy-7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., Salze, Überf. in *i*-Chinolin 2 2036.
- Äthyl-[α -imino-benzyl]-äther (Benzimino-äthyläther), Entfern. d. Benzonitrils aus Gemisch. dch. Überf. in —hydrochlorid 2 1466.
- C₉H₁₁ON₃** [α -Oximino-propionaldehyd]-phenylhydrazon, B., E., A., Einw. von Phenylhydrazin 1 244.
- C₉H₁₁OCl₃** Dimethyl-1.4-[dichlor-methyl]-4-chlor-2-[*cyclo*-hexadien-2.5-ol-1], B., E., A., Dehydratat. 1 788, 796.
- C₉H₁₁O₂N** β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-äthylamin (Homopiperonylamin), Kondensat. mit Methylal 2 2039, 2042; Kuppel. mit Homo-veratroylchlorid 2 2482.
- [Amino-methyl]-[methoxy-4-phenyl]-keton. — Hydrochlorid, B., E., A., Einw. von Alkalien, Verseif. 2 1547.
- α -Anilino-propionsäure (*N*-Phenyl-alanin). — Äthylester, Mercurier. 2 1305.
- β -Phenyl- α -amino-propionsäure (*C*-Phenyl-alanin), Umwandl. in *d*-Phenyl-milchsäure dch. Schimmelpilze 1 894; Darst. 2 1508; Kondensat. mit Methylal 2 2031, 2034.
- [Dimethyl-amino]-2-benzoesäure (*N*-Dimethyl-anthranilsäure). — Methylester, Einw. von salpetrig. Säure (Berichtig.) 1 547.
- C₉H₁₁O₃N** [β -Phenyl- β -oxy-äthyl]-amino]-ameisensäure. — Äthylester, B., E., A. 2 1546.
- d,l*- β -[Oxy-4-phenyl]- α -amino-propionsäure (*racem.* Tyrosin), Kondensat. mit Methylal 2 2031, 2035.
- l*- β -[Oxy-4-phenyl]- α -amino-propionsäure (*l*-Tyrosin), Vergär. zu Tyrosol 1 139; Umwandl. in *d*-[Oxy-4-phenyl]-milchsäure dch. Schimmelpilze 1 891; Einfl. auf d. Kohlehydrat-Abbau dch. Schimmelpilze; Umwandl. in *d*-[Oxy-4-phenyl]-milchsäure 3 3739.
- C₉H₁₁O₃Br** Trimethoxy-1.2.4-brom-5-benzol, B. aus d. Kondensat.-Prodd. d. Trimethoxy-1.2.4-benzols mit aromat. Aldehyden 2 1480.
- C₉H₁₁O₄N** Trimethoxy-1.2.4-nitroso-5-benzol, B., E., A. 2 2294.
- [Nitro-2-phenyl]-dimethoxy-methan (Nitro-2-benzaldimethylacetal), B. aus Nitro-2-benzalchlorid 2 1215; Einw. von NaOCH₃ 2 1971.

C₉H₁₁O₅N Nitro-1-trimethoxy-2.3.4-benzol, Konstitut. 2 2123.

Nitro-1-trimethoxy-2.4.5-benzol, B. aus Asaronsäure u. N₂O₃ 2 2294.

Nitro-1-trimethoxy-3.4.5-benzol, Redukt. u. Überf. in Antiarol; Konstitut. 2 2124.

[Oxy-4-dimethoxy-2.5-anilino]-ameisensäure. — Äthylester, B., E., A., Na-Salz, Acetylderiv., Einw. von Brom-essigester 2 2296.

C₉H₁₁O₅N₃ Diäthyl-1.3-kaffolid, B., E., A., Ag-Salz, Äthyl-, Überf. in d. Lactimid d. Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoin-carbonsäure-5 2 1516.

C₉H₁₂ON₂ Essigsäure-[methyl-4-amino-2-anilid], Darst., E., Überf. in Dimethyl-2.5-benzimidazol, Acetyl-, 3 3002.

C₉H₁₂OCl₂ Dimethyl-1.4-[dichlor-methyl]-4-[cyclo-hexadien-2.5-ol-1], B., E. zweier stereoisom. —; Umwandl. in Dimethyl-2.4-benzaldehyd 2 1595, 1607.

C₉H₁₃O₄N₄ Dimethyl-1.9-äthyl-7-[spiro-5.5-dihydantoin], Erkenn. d. Apo-äthyltheobromins als — 1 287.

»Oxy-tetramethyl-harnsäure«, B. aus Hypokaffein, Erkenn. als Tetramethyl-1.3.7.9-[spiro-5.5-dihydantoin] (s. d.) 1 284, 294.

Tetramethyl-1.3.7.9-endoxo-4.5-[harnsäure-dihydrid-4.5], Erkenn. als Tetramethyl-1.3.7.9-[spiro-5.5-dihydantoin] 1 296.

Tetramethyl-1.3.7.9-[spiro-5.5-dihydantoin], Erkenn. d. »Oxy-tetramethyl-harnsäure« als —; Synth. aus Hypokaffein u. Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid] bzw. -[carbonsäure-5-methylamid]; B. aus Kaffursäure; Überf. in Tetramethyl-1.2.6.8-allantoin 1 285, 294.

Trimethyl-1.3.7-methoxy-5-*i*-harnsäure, Umwandl. in Hypokaffein 1 292.

C₉H₁₂O₆N₂ Uridin, Abspalt. aus Hefe-Nucleinsäure bzw. aus Cytidin + —-Nucleotid; E., A. 1 1031.

C₉H₁₃ON Methyl-äthyl-phenyl-amin-*N*-oxyd, Existenz in opt.-akt. Formen 1 356.

α-Phenyl-β-amino-*n*-propylalkohol, B., E. 1 827 Anm. 1.

C₉H₁₃OP *d*-Methyl-äthyl-phenyl-phosphin-*P*-oxyd, B., E., A. 1 358.
d,l-Methyl-äthyl-phenyl-phosphin-*P*-oxyd, B., E., A., Spalt. in d. opt. Komponent. 1 357.

C₉H₁₃O₂N Dimethyl-2.5-äthyl-3-pyrrol-carbonsäure-4, B., E., A., Äthylester, CO₂-Abspalt. 2 2763.

C₉H₁₃O₃N Amino-1-trimethoxy-3.4.5-benzol, Überf. in Antiarol 2 2124.

C₉H₁₃O₄P Orthophosphorsäure-äthyl-benzyl-ester, B., E., A. d. Ba-Salz. 2 2083.

C₉H₁₃O₅N₃ Cytidin, Abspalt. aus Hefe-Nucleinsäure bzw. aus — + Uridin-Nucleotid; Isolier. als Nitrat; E., A. dess. 1 1031; Einw. von N₂O₃, volumetr. N-Bestimm. 2 1684.

C₉H₁₄ON₂ *n*-Propyl-4-diamino-2.6-phenol, B., E., A. d. Bis-hydrochlorids, Acetyl- u. Benzoylderiv.; Diazotier. 2 2132.

C₉H₁₄O₅N₄ [Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff, B., E., A., Einw. von HCl u. Aceton, Überf. in [Diäthyl-1.3-äthoxy-5-hydantoyl-5]-amid 2 1512.

Diäthyl-7.9-[harnsäure-glykol-4.5], Kaffolid-Abbau d. —; Isomerisat. zu [Diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff, Einw. von HCl, Acetyl-, 2 1512.

- C₉H₁₅ON** [Methyl-imino]-1.5-*cyclo*-octanon-3 (*N*-Methyl-granatolin, *ps*-Pelletierin), Abbau zum *cyclo*-Octatrien u. -Octatetraen; erschöpf. Methylier., Redukt. **3** 3423, 3431.
- C₉H₁₅ON₃** [*i*-Propyliden-2-*cyclo*-pentanon]-semicarbazon, B., E., A., Spalt. **3** 3209.
- C₉H₁₅O₂N** Methyl-äthyl-phenyl-oxy-ammoniumhydroxyd, Erkenn. d. freien Base als Methyl-äthyl-phenyl-amin-*N*-oxyd **1** 356.
- C₉H₁₅O₂Br** Dimethyl-2.2-[brom-methyl]-3-*cyclo*-pentan-carbonsäure-1 (Brom-apocampholsäure), B., E., A. **2** 1540.
- C₉H₁₅O₂P** Methyl-äthyl-phenyl-oxy-phosphoniumhydroxyd. — *d*-Bromcampher-sulfonat, B., E., A., Einw. von NH₃ **1** 357.
- C₉H₁₅O₄N₃** Diäthyl-1.3-methoxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], B., E., A. **2** 1520.
- C₉H₁₅N₂Br** [Methyl-(brom-4-*cyclo*-heptyl)-amino]-ameisensäurenitril, B., E., Rk. mit Tropan **2** 1258.
- C₉H₁₇ON** [Methyl-imino]-1.5-*cyclo*-octanol-3 (*N*-Methyl-granatolin), B., Dehydratat. **3** 3424, 3432.
[Trimethyl-2.2.3-*cyclo*-butyl]-[essigsäure-amid] (?), B., E., A. **3** 3673.
- C₉H₁₇O₂N** Äthyl-[δ,δ -dimethyl- α -imino- γ -oxo-*n*-amyl]-äther (*tert*-Valeryl-acetimino-äthyläther), B., E., A. d. Hydrochlorids u. Pt-Salz., Verseif. **2** 2069; Überf. in *tert*-Valeryl-essigester **2** 2072.
- C₉H₁₈O₂N₄** *N*-[β -Oxo-*n*-propyl]-hexamethylentetramoniumhydroxyd, B., E., A. d. Chlorids u. Bromids, Überf. in Amino-aceton **2** 1552.
- C₉H₁₉ON** *cyclo*-Heptan-[dimethyl-imoniumhydroxyd-1.5] (Tropau-methylhydroxyd). — Bromid, B. aus Tropan u. Bromcyan **2** 1258.
- C₉H₂₀ON₂** Tetraäthyl-harnstoff, B. aus diäthyl-carbaminsäure. Diäthylamin **3** 3484.
- C₉H₂₁ON** Trimethyl- δ -hexenyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. **3** 3065.
- C₉H₂₂OPb** Tri-*i*-propyl-bleihydroxyd, B. von Salzen d. — aus Tetraäthylblei; E., A. d. Chlorids u. Jodids **1** 323, 331, 334.

9 IV

- C₉H₅OClBr** β -Phenyl- α -brom-äthylen- α -[carbonsäure-chlorid], B., E., Vorh. geg. Metalle **2** 1634.
- C₉H₇O₂ClBr₂** β -[Chlor-2-phenyl]- α,β -dibrom-propionsäure, B. aus *cis*- u. *trans*-Chlor-2-zimtsäure, E. **1** 659.
- C₉H₇O₄NBr₂** [Carboxy-2-dibrom-4.6-anilino]-essigsäure, B., Darst., E., A., Dimethylester, Überf. in Tetrabrom-5.7.5'.7'-indigo **1** 429.
- C₉H₇ONCl** β -[Chlor-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (Chlor-2-zimtsäure-amid), B., E., A. **1** 659.
allo- β -[Chlor-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*allo*-Chlor-2-zimtsäure-amid), B., E. **1** 659.
- C₉H₇ON₂Br₂** [α -Oxo- β,β -dibrom-propionaldehyd]-phenylhydrazon, B., E., A. **2** 1910.
- C₉H₇ON₂S** Essigsäure-[rhodan-4-anilid], B., E., A., Redukt. u. Überf. in Dithioacetanilid **3** 3643.

- $C_9H_9O_2N_2S$ Essigsäure-[oxy-4-rhoda α -2-anilid], B., E., A., Acetylier., Methylier. 3 3641.
- $C_9H_9ON_2Br$ [α -Oxo- β -brom-propionaldehyd]-phenylhydrazon, B., E., A. 2 1909.
- $C_9H_9ON_3S$ Methyl-1-[phenyl-imino]-2-oxo-5-[thiodiazol-1.3.4-tetrahydrid] (Methyl-3-thiobiazolon-5-anil-2, »Methyl-1-phenyl-4-triazolon-1.2.4.5-thiol-3«), Einw. von Phenylhydrazin 1 571.
- $C_9H_9O_3NHg_2$ Anhydro-[α -(bis-hydroxymercuri-?-anilino)-propionsäure], B., E., A. 2 1807.
- $C_9H_{10}ONCl$ [Dimethyl-2.4-chlor-6-benzoesäure]-amid, B., E., A. 1 809.
- $C_9H_{10}ON_2Cl_3$ [Methyl]-4-(dichlor-methyl)-4-chlor-2-[cyclo-hexadien-2.5-on-1]-semicarbazon, B., E., A. 1 796.
- $C_9H_{11}OBrS$ Anhydro-[dimethyl-(methyl-3-oxy-4-brom-5-phenyl)-sulfoniumhydroxyd] (Methyl-2-brom-6-[dimethylthionium-4-benzochinon-1.4]), B., E., A., Aufspalt. dch. Säuren 1 196.
- $C_9H_{11}O_2NS$ Anhydro-[dimethyl-(methyl-3-nitro-5-oxy-4-phenyl)-sulfoniumhydroxyd] (Methyl-2-nitro-6-[dimethylthionium-4-benzochinon-1.4]), B., E., A., Aufspalt. 1 196.
- $C_9H_{11}O_3NHg$ α -[Hydroxymercuri-?-anilino]-propionsäure. — Äthylester, B., E., A. von Salzen 2 1805.
- $C_9H_{11}O_4NS$ β -[Benzoyl-amino]-äthan- α -sulfonsäure (N-Benzoyl-aurin), B., E., A. 3 3630.
- $C_9H_{11}O_4NHg_2$ α -[Bis-hydroxymercuri-?-anilino]-propionsäure, B., E., A. von Derivv. 2 1806.
- $C_9H_{13}O_2NS$ Phenyl-[γ -amino-n-propyl]-sulfon. — Hydrochlorid, B., E., A., physiolog. Wirk. 3 3631.
- $C_9H_{13}O_2BrS$ Dimethyl-[methyl-3-oxy-4-brom-5-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen; Zers. d. Jodids, Anhydroverb., Einw. von HNO_3 1 195.
- $C_9H_{13}O_4NS$ Dimethyl-[methyl-3-nitro-5-oxy-4-phenyl]-sulfoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Anhydroverb. 1 197.
- $C_9H_{13}O_9N_2P$ Uridin-nucleotid, Abscheid. von — u. Cytidin-nucleotid aus Hefe-Nucleinsäure; E., A. ein. Gemisch. d. Na-Salze; Spalt. 1 1027.
- $C_9H_{14}O_8N_3P$ Cytidin-nucleotid, Abscheid. von — u. Uridin-nucleotid aus Hefe-Nucleinsäure; E., A. ein. Gemisch. d. Na-Salze; Spalt. 1 1027.
- $C_9H_{16}O_2N_4S$ N-Methyl-N'-äthyl-N-[dimethyl-1.3-hydantyl-5]-thioharnstoff (Trimethyl-1.3.6-äthyl-8-thio-7-allantoin), B., E., A. 1 305.
- $C_9H_{21}O_8NP_2$ Verb. $C_9H_{21}O_8NP_2$, B. aus Valin u. Äthyl-metaphosphat., E., A. 2 2086.
- $C_9H_{22}O_{12}NP_3$ Verb. $C_9H_{22}O_{12}NP_3$, B. aus Serin u. Äthyl-metaphosphat, E., A. 2 2087.

9 V

- $C_9H_9O_4ClBrS$ Methyl-3-[acetyl-oxy]-4-brom-5-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], B., E., A. 1 187.
- Methyl-3-[acetyl-oxy]-6-brom-5-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], B., E. 1 419.

C₁₀-Gruppe.

- C₁₀H₈** Naphthalin, Einw. von Oxalylehlorid 1 204; Verwend. als Kry-
stallisat.-Mittel für Phosphorsulfide 2 1230, 1725; Bemerkk. geg. Borsches
Beziffer. d. —Rings 2 1665; Ringschlüsse in *peri*-Stell. d. —Reihe. III.
Abkömml. d. [Dinitro-2,4-phenyl]-[amino-8-naphthyl-1]-amins 2 1738; IV.
Vers. zur B. ein. Kohlenstoff-Sechsrings 2 2091; Vergl. mit Acenaphthen
3 2853; Konstitut. 3 3428; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen;
mol. Oberflächen-Energie 3 3624; Kritik d. Deußenschen Auffass. d.
Caryophyllene als —Derivv. 3 3657.
- C₁₀H₁₀** α -Phenyl- α,γ -butadien, B. aus *allo*-Cinnamyliden-essigsäure 2
2391; Addit. von HBr 3 2977.
- C₁₀H₁₂** α -Phenyl- α -butylen, Physikal. Eigg. 2 2393.
 δ -Phenyl- α -butylen, Geschichtl., Synth., E., A., Oxydat. 2 2391.
 α -Phenyl- β -butylen, Physikal. Eigg. 2 2392.
- C₁₀H₁₄** *n*-Butyl-benzol, Synthth. in d. [δ -Phenyl-butan]-Reihe 3 2871.
Methyl-1-*i*-propyl-4-benzol (*p*-Cymol), B. bei Redukt. von α -Pu-
legon mit Ni + H₂ 1 673.
- C₁₀H₁₆** Camphen, B. von Ketipinsäure bei d. Oxydat. d. — 1 863; Überf.
in *i*-Bornylformiat 2 2012; B. von Isopren aus — 2 2214.
Guayule-Kautschuk, Vork., E., A., in Aceton lösl. Bestandteile u.
äther. Öl 2 2320.
d-Limonen, Überf. d. α -Perilla-aldehyds in —; Vork. im »falsch. Cam-
pheröl« 1 816; pyrochem. B. von Isopren aus — 2 2213.
l-Limonen, B. aus Perillylchlorid, E., Tetrabromid 1 55.
d,l-Limonen (Dipenten), B. aus d. Alkohol C₁₀H₁₆O aus Gingergras-Öl
1 461; pyrochem. B. von Isopren aus — 2 2213; Vork. im äther. Öl aus
Fagara xanthoxyloides 3 3325.
Myrcen, Ident. d. aliph. Terp. aus Hopfenöl mit —, E., Redukt. u.
Überf. in Myrcenol 2 2009.
 α -Pinen, Vork. im äther. Öl aus Guayule-Kautschuk, E., A. 2 2325; pyro-
chem. B. von Isopren aus Terpentinöl bzw. — 2 2213; katalyt. Isome-
risat. dch. Palladium 2 2782; Vergl. d. Caryophyllen- u. —Derivv. 3 3659.
i-Pinen, B., E., A., Konstitut. 2 2783.
Terpinen, Pyrochem. B. von Isopren aus — 2 2214; spektrochem. Verh.
u. Konstitut. 3 3538 Anm. 4.
Terpinolen, Pyrochem. B. von Isopren aus — 2 2214.
Sabinen, Mögl. Ident. d. »Xanthoxylens« mit *l*— 3 2889.
Xanthoxylen, Vork., E., A., Hydrochlorid, Beziehh. zum Sabinen 3 2888.
aliph. Terpen C₁₀H₁₈, Vork. im äther. Öl aus *Xanthoxylum (Evodia)*
auberta Cord., E., A., Polymerisat. 3 2886.
- C₁₀H₁₈** Myrcen-dihydrid, B. aus Myrcen, E., Bromier. 2 2010.
Trimethyl-1,7,7-*bicyclo*-[1,1,3]-heptan (Pinan), Katalyt. B. aus α -Pinen
u. Umwandl. in *i*-Pinen 2 2783.
Xanthoxylen-dihydrid, B., E., Ozonid u. Spalt. dess. 3 2889.
Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈, B. bei katalyt. Redukt. von α -Pinen, E., A. 2 2784.
Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈, B. aus d. Chlorid C₁₀H₁₉Cl (aus Caryo-
phyllen), E. 3 3672.

- $C_{10}H_{20}$ α -Dekanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2982.
 β -Dekanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2982.
 Methyl-1-*i*-propyl-4-*cyclo*-hexan (*inakt.* Menthan), B. bei d. Redukt. von *d*-Pulegon mit Ni + H₂, E., A. 1 673; B. bei d. katalyt. Redukt.: d. α -*p*-Tolyl-*i*-propylalkohols 2 2782; d. Pulegons, E., A. 3 3463.
 $C_{10}H_{22}$ *n*-Decan, B. bei Einw. von Mg auf Pentamethyldibromid u. Dekamethyldijodid, E., A. 2 1924.

10 II

- $C_{10}H_5Cl_3$ Trichlor-1.2.4-naphthalin, B. aus Chlor-2-naphthol-1 1 866.
 $C_{10}H_6O_2$ (α)-Naphthochinon-1.4, Konstitut. d. —oxims u. sein. Salze 2 1327; Küpenfarbstoffe aus — 2 1647.
 (β)-Naphthochinon-1.2, Konstitut. d. —oxime u. ihr. Salze 2 1327.
 $C_{10}H_6O_3$ Oxy-2-naphthochinon-1.4 (Oxy-4-naphthochinon-1.2), B. aus Dioxyl-1.3-naphthalin, E. 2 1962.
 $C_{10}H_6O_4$ Phthaliden-essigsäure, Kondensat. mit α -Amino-*i*-buttersäure 1 77.
 $C_{10}H_6O_8$ Benzol-tetracarbonsäure-1.2.4.5 (Pyromellitsäure), Ringsynth. d. —; B. aus α, β -Dibrom-glutarsäure, E., A. 1 135.
 $C_{10}H_5N_2$ Cyan-4-chinolin (Cinchoninsäure-nitril), B. aus d. Jodmethylat, E., A. 2 2062.
 $C_{10}H_7Br$ Brom-2-naphthalin, Einw. von Mg u. Überf. in β -Naphthoealdehyd 1 447.
 $C_{10}H_8O$ Oxy-1-naphthalin (α -Naphthol), Einw. von Chlor u. NaOCl: Darst. d. Chlor-4-Deriv. dch. Chlorier. d. —carbonsäure-2 1 865; Chlorier. mit Sulfurylchlorid 2 1337; Konstitut. d. Nitroso-1- u. -4-deriv. u. ihr. Salze 2 1327; Kuppel. mit diazotiert. Bis-[*p*-amino-phenyl]-2.5-[benz-bis-imidazol-1:2, 4:3] u. -2.5-[benz-bis-oxazol-1:2, 5:4] 3 2930.
 Oxy-2-naphthalin (β -Naphthol), Konstitut. d. Nitroso-1-deriv. u. sein. Salze 2 1327; Rk. mit HCN + HCl 2 2093; Thermochem. üb. d. Kuppel.: mit Benzoldiazoniumchlorid 2 2436; mit diazotiert. *o*- u. *p*-Toluidin, β -Naphthylamin, Benzidin u. Anisidin 2 2438; Kondensat. mit *p*-Methoxymandelsäurenitril 2 2605; Verb. geg. Brom, HBr u. HJ 2 2720; Abscheid. von Arylamino-arsinsäuren als Azoverbb. d. — 3 3301; Verwend. zur Unterscheid. d. isomer. Arsanilsäuren, Sulfanilsäuren u. Amino-benzoesäuren 3 3305, 3306 Anm.
 $C_{10}H_8O_2$ Dioxyl-1.3-naphthalin (Naphthoresorcin), Verss. zur Umwandl. in Naphthochinon-1.3; Bromier. u. Chlorier., Oxydat. 2 1958.
 Inden-carbonsäure-2, B. aus Inden + Oxalylehlorid, E., A. 1 206.
 Inden-carbonsäure-3, B., E., A., Dibromid, Ester, Polymerisat. 2 1440.
 $C_{10}H_8O_4$ β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (Piperonyl-acrylsäure), Umlager. dch. ultraviolett. Licht u. Rückbild. aus d. Allosäure, E., Amid 1 639, 659; B. aus u. Überf. in Fagaramid; Schmp., A., Einw. von SOCl₂ 3 3721.
allo- β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*allo*-Piperonyl-acrylsäure), Photochem. B. aus d. u. Umlager. in d. Stereoisom., E., A., Anilin-Salz, Amid 1 639, 659.
 $C_{10}H_8O_8$ Trioxo-2.4.6-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1-[α -oxo-propionsäure]-3 (?). — Diäthylester, B., E., A. 2 1877, 1882.

- C₁₀H₈N₂** Cyan-4-[chinolin-dihydrid-1.4] (γ -Cyan-chinolan), Konstitut. d. Alkylderivv., synthet. Verwend. **2** 2058.
- C₁₀H₈S** Naphthyl-1-mercaptan (Thio- α -naphthol), Einw. von Ameisensäure **3** 3240.
- C₁₀H₉N** Methyl-2-chinolin (Chinaldin), Chinaldiniumbasen; Einw. von Alkalien auf d. —alkylhaloide u. Rk. d. Prodd. mit Benzoylchlorid **2** 1419; photochem. Rk. mit Aceton **2** 1562; Destillat. d. Hydrochlorids mit Zinkstaub; Redukt. zu ein. *dimol.* Dihydro- — u. Rückbild. aus letzter. **2** 2106.
- Methyl-6-chinolin (p -Toluchinolin), Redukt. u. Rückbild. aus d. Dihydroverb. **2** 2115.
- Methyl-8-chinolin (o -Toluchinolin), Redukt. u. Rückbild. aus d. Dihydroverb. **2** 2114.
- Amino-1-naphthalin (α -Naphthyl-amin), Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid **2** 1964. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. **1** 311.
- Amino-2-naphthalin (β -Naphthyl-amin), Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid **2** 1964; B. aus Oxy-2-naphthoaldehyd **2** 2099; Thermochem. üb. Diazotier. d. Hydrochlorids **2** 2440. — Hexachloro-osmeat, B., E., A. **1** 312.
- C₁₀H₁₀O** Methyl-cinnamenyl-keton (Benzal-aceton), Kondensat. mit Benzoyl-essigester **1** 971.
- C₁₀H₁₀O₂** Dimethyl-2.5-oxy-3-cumaron, Synth. **3** 3692.
- Methyl-4-oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Semicarbazon, Phenylhydrazon, Benzal- u. Benzoyl-Deriv., Methyläther **3** 3695.
- Essigsäure-[β -phenyl-vinyl]-ester, Spektrochem. Verh. **3** 3195.
- C₁₀H₁₀O₃** *cis*- β -[Methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*cis*-Methoxy-2-zimtsäure, *O*-Methyl-cumarinsäure), Darst. aus Cumarin, photochem. B. aus u. Umwandl. in *O*-Methyl-cumarsäure; Amid **1** 644: Vork. ein. bei 86° schmelz. Modifikat. **3** 3157. — Äthylester B., E., Verseif. **1** 653.
- trans*- β -[Methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*trans*-Methoxy-2-zimtsäure, *O*-Methyl-cumarsäure), Darst., E., Einw. d. ultraviolett. Strahlen u. photochem. Rückbild. aus *O*-Methyl-cumarinsäure; Amid **1** 644.
- β -[Methoxy-4-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (Methoxy-4-zimtsäure), Umlager. deb. ultraviolett. Licht u. Rückbild. aus d. *allo*-Form; B., Verh. beim Schmelz. **1** 639, 656.
- allo*- β -[Methoxy-4-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*allo*-Methoxy-4-zimtsäure), B. aus d. u. Umwandl. in d. stereoisom. Form, E., A., Anilin-Salz, Amid **1** 639, 656.
- [Methyl-2(3)-aldehydo-4-phenyl]-essigsäure, B., E. d. Äthylesters; Semicarbazon **1** 592, 596.
- C₁₀H₁₀O₄** [Äthoxy-4-benzoyl]-ameisensäure, B., E., A., Phenylhydrazon, Azin **2** 2464.
- β -Phenyl-äthan- α , α -dicarbonsäure (Benzyl-malonsäure). — Diäthylester, Darst. **2** 1509.
- [γ -Phenyl- α , β , γ -trioxy-*n*-buttersäure]- γ -lacton, B., E., A. **2** 2697.

- C₁₀H₁₀O₅** Dimethoxy-3.4-benzaldehyd-carbonsäure-2 (Opiansäure), Einw. von β -Benzyl-hydroxylamin 1 762. — Methylester, Kondensat. mit [*o*-Nitro-benzoyl]-2-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] u. dess. [Methylen-dioxy-6.7]-Deriv. 2 2038, 2043.
- C₁₀H₁₀Cl₂** Dimethyl-1.3-[β -chlor-vinyl]-4-chlor-5-benzol, B., E., A., Oxydat. 1 793, 807.
- C₁₀H₁₁N** Dimethyl-1.2-indol, Kondensat. mit *p*-Chinonen 3 3608.
Dimethyl-2.5-indol, Kondensat. mit *p*-Benzochinon u. Toluchinon 3 3614.
Methyl-2-[chinolin-dihydrid-1.2] (Dihydro-chinaldin), Chem. Natur d. — von Döbner 2 2106.
(*dimol.*) Methyl-2-[chinolin-dihydrid-?], B. aus Chinaldin, E., A. von Salzen, Oxydat., Bromier. 2 2107.
dimol. Methyl-6-[chinolin-dihydrid-?], B., E., Mol.-Gew., Oxydat. 2 2115.
dimol. Methyl-8-[chinolin-dihydrid-?], B., E., A., Salze, Oxydat. 2 2114.
- C₁₀H₁₁Cl₃** Methylen-6-dimethyl-1.3-[dichlor-methyl]-3-chlor-5-cyclo-hexadien-1.4, B., E., Isomerisat. 1 793, 807.
Dimethyl-1.3-[β , β -dichlor-äthyl]-4-chlor-5-benzol, B., E., A., Abspalt. von HCl 1 793, 807.
- C₁₀H₁₁Br** α -Phenyl- γ -brom- α -butylen, B., E., Rk. mit Zn(CH₃)₂ 3 2977.
- C₁₀H₁₁Br₃** [α -Phenyl- γ -brom- α , γ -butadien]-bis-hydrobromid, B., E., A., 3 2977.
- C₁₀H₁₂O** Äthyl-[α -phenyl-vinyl]-äther (α -Äthoxy-styrol), B., E., spektrochem. Verh. 3 3521.
Äthyl-[β -phenyl-vinyl]-äther (β -Äthoxy-styrol), B., E., spektrochem. Verh. 3 3520.
Methyl-[γ -phenyl-allyl]-äther (Zimtalkohol-methyläther), B., E., A. 2 2640.
Methyl-[propenyl-4-phenyl]-äther (Anethol), Verh. geg. Na + Alkohol 2 2135; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
 γ -Butylenyl-phenyl-äther (δ -Phenoxy- α -butylen), Darst., E., Addit. von Brom u. HBr 3 3701.
Methoxy-1-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Oxydat. 2 1446.
i-Propyl-4-benzaldehyd (Cuminaldehyd), Vork. im äther. Öl aus *Xanthoxylum alatum* Roxb.; Semicarbazon 3 2889.
Äthyl-*p*-tolyl-keton (?), B. aus α -Methyl- α -*p*-tolyl-*n*-buttersäure, E., Semicarbazon 2 1224.
Methyl-[äthyl-4-phenyl]-keton, B., E., Azin 2 2462.
- C₁₀H₁₂O₂** Methyl-[α -phenyl- α -oxy-äthyl]-keton, B., E., A., Methyl-phenyl-hydraxon 1 408.
 γ -Phenyl-*n*-buttersäure, Darst. — Äthylester, B., E., A., Redukt. 3 2871.
- C₁₀H₁₂O₃** Methyl-[dimethoxy-2.5-phenyl]-keton (Chinacetophenon-dimethyläther), Kondensat. mit Salicylaldehyd 3 3216.
Methyl-[dimethoxy-3.4-phenyl]-keton (Aceto-veratron), Bromier. 2 1549; Verlauf d. Bromier., B. ein. *enol*-—dibromids 2 1552.
 β -Phenyl- β -methoxy-propionsäure, B., E., A., Ester 2 1433.

- C₁₀H₁₂O₄** Trimethoxy-2.4.5-benzaldehyd, Kondensat. mit Trimethoxy-2.4.5-benzol 2 1479.
 Methyl-[oxy-2-dimethoxy-4.6-phenyl]-keton (Phloracetophenon-dimethyläther, Isolier. aus Xanthoxylum-Ölen, E., A., Bromier., Acetylier., Methylier. 3 2888.
 [Dimethoxy-3.4-phenyl]-essigsäure (Homo-veratrumsäure), Überf. in d. Chlorid u. Kuppel. mit Homopiperonyl-amin 2 2482.
- C₁₀H₁₂O₅** Trimethoxy-2.4.5-benzoesäure (Asaronsäure), Einw. von N₂O₃ 2 2293.
 Trimethoxy-3.4.5-benzoesäure (O-Trimethyl-gallussäure), Einw. von HNO₃ auf — u. der. Methylester 2 2115, 2786.
- C₁₀H₁₂O₆** Diäthyl-1.3-dioxo-2.4-cyclo-butan-dicarbonsäure-1.3. — Diäthylester, B. aus u. Depolymerisat. zu Äthylketen-carbonsäureester; Umwandl. in Di-n-propylketen- α , α' -dicarbonsäureester u. Äthyl-malonsäure bzw. der. Derivv. 1 521.
 Dimethyl-2.2-oxo-5-methoxy-4-cyclo-penten-3-dicarbonsäure-1.3, Erkenn. d. »—« von Blanc u. Thorpe als Trimethyl-1.2.2-dioxo-4.5-cyclo-pentan-dicarbonsäure-1.3 1 858.
 Trimethyl-1.2.2-dioxo-4.5-cyclo-pentan-dicarbonsäure-1.3 (Methyl-diketo-apocampfersäure), Erkenn. d. Dimethyl-2.2-oxo-5-methoxy-4-cyclo-penten-3-dicarbonsäure-1.3 von Blanc u. Thorpe als — 1 858.
- C₁₀H₁₃N** Dimethyl-2.2-[indol-dihydrid-2.3], Reduzier. Bigg. 1 89 Anm.
 Methyl-8-[chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4], Rk. mit Benzochinon-1.4 3 3618.
l-[Metho-vinyl]-4-cyclo-hexen-1]-nitril-1 (*l*-Perillasäurenitril), B., E., Verseif. 1 55.
 Dimethyl-6.6-bicyclo-[1.1.3]-hepten-2-nitril-2 (*d*-Myrtensäurenitril), B., E., Verseif. 1 817.
- C₁₀H₁₃Br** α -Phenyl- δ -brom-*n*-butan, B., E., A., Rk. mit Mg + Trioxymethylen 3 2872.
- C₁₀H₁₄O** α -Methyl- α -*p*-tolyl-äthylalkohol, Katalyt. Redukt. zu Menthan 2 2782.
 δ -Phenyl-*n*-butylalkohol, B., E., A., Phenylurethan, Einw. von HBr 3 2871.
 Methyl-3-*i*-propyl-6-phenol (Thymol), Katalyt. Redukt. 3 3465.
 Methyl-[*n*-propyl-3-phenyl]-äther, Verh. geg. Na + Alkohol 2 2135.
 Methyl-[*n*-propyl-4-phenyl]-äther (Dihydro-anethol), Einw. von HNO₃ 2 2125; Verh. geg. Na + Alkohol 2 2135.
d-[Metho-vinyl]-4-cyclo-hexen-1-aldehyd-1 (*d*-Perillaaldehyd), Vork. im »falsch. Campheröl«, E., Oxim, Oxydat., Überf. in *d*-Limonen 1 815.
l-[Metho-vinyl]-4-cyclo-hexen-1-aldehyd-1 (*l*-Perillaaldehyd), Vork., E., A., Semicarbazon, Redukt., Oxydat., Oxim 1 52; Oxydat. d. Alkohols C₁₀H₁₆O aus Gingergras-Öl zu (part. racemisiert.) —, E. 1 460.
 Dimethyl-6.6-bicyclo-[1.1.3]-hepten-2-aldehyd-2 (*d*-Myrtenal), Vork. im »falsch. Campheröl«, E., Semicarbazon 1 815.
 Perilla-Aldehyd, Erkenn. als [Metho-vinyl]-4-cyclo-hexen-1-aldehyd-1 (s. d.) 1 52.

- Methyl-2- $[\alpha$ -metho-vinyl]-5- $[\text{cyclo-hexen-2-on-1}]$ (Carvon), Einw. von CH_3MgJ 2 2702; katalyt. Redukt. bei Ggw. von NiO 3 3461.
- Trimethyl-2,6,6- $[\text{cyclo-heptadien-2,4-on-1}]$ (Eucarvon), Einw. von CH_3MgJ 2 2703.
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Diäthoxy-1,3-benzol (Resorcin-diäthyläther), Rk. mit Cumarilsäurechlorid 3 3218.
- d*-[Metho-vinyl]-4- $\text{cyclo-hexen-1-carbonsäure-1}$ (*d*-Perillasäure), B., E. 1 816.
- l*-[Metho-vinyl]-4- $\text{cyclo-hexen-1-carbonsäure-1}$ (*l*-Perillasäure), B., E., A., Dibromid, Redukt. 1 55; Umwandl. d. Alkohols $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ aus Gingergras-Öl in (part. racemisiert.) —, E. 1 460.
- Dimethyl-6,6- $\text{bicyclo-[1.1.3]-hepten-2-carbonsäure-2}$ (*d*-Myrten-säure), B., E. 1 817.
- Dimethyl-1,2- $\text{tricyclo-heptan-carbonsäure-2}$, Formulier. d. Teresantalsäure als — 1 463.
- Dimethyl-2,2- $\text{tricyclo-heptan-carbonsäure-1}$ (Tricyclensäure, Dehydro-camphenylsäure), Nicht-Ident. mit Teresantalsäure; B., E. d. Methylesters 1 461; Erkenn. d. Tricyclensäure (Dehydro-camphenylsäure) als — 2 1538.
- Dehydro-camphenylsäure, Erkenn. als Dimethyl-2,2- $\text{tricyclo-heptan-carbonsäure-1}$ 2 1538.
- Teresantalsäure, Nicht-Ident. d. Tricyclencarbonsäure mit —; Formulier. als Dimethyl-1,2- $\text{tricyclo-heptan-carbonsäure-2}$ 1 462.
- Tricyclensäure, Erkenn. als Dimethyl-2,2- $\text{tricyclo-heptan-carbonsäure-1}$ 2 1537.
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Dimethyl-7,7-oxo-2- $\text{bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-1}$ (Ketopinsäure), B. bei d. Oxydat. d. Camphans, E., A. 1 863; Bezieh. zur Pinophansäure (Homo-apocamphersäure) u. Tricyclensäure, Konstitut. 2 1537.
- Ketopinsäure, Erkenn. als Dimethyl-7,7-oxo-2- $\text{bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-1}$; Beziehh. zur Pinophansäure (Homo-apocamphersäure) u. Tricyclensäure 2 1537.
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ β -Methyl- α, γ -bis-acetyl-propan- α, γ -dicarbonsäure (Äthyliden-bis-acetessigsäure). — Diäthylester, Verh. geg. Benzoylchlorid 1 967 Anm. 1.
- $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ Äthyl- $[\alpha$ -phenyl-äthyl]-amin, B., E., A., Salze 1 903.
- Methyl-*n*-propyl-phenyl-amin, Einw. von Formaldehyd 1 1068.
- Dimethyl- $[\text{cyclo-octatrien-1.3.5-yl}]$ -amin, B., E., A., Pt-Salz, Jod-methylat 3 3438.
- $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ *l*-[Metho-vinyl]-4-[chlor-methyl]-1- cyclo-hexen-1 (*l*-Perrillylchlorid), B., E., Redukt. zu *l*-Limonen 1 54; Umwandl. d. Alkohols $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ aus Gingergras-Öl in (part. racemisiert.) —; Überf. in Limonen 1 461.
- $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ *l*-(Metho-vinyl)-4- $\text{cyclo-hexen-1-yl-1}$ -carbinol (*l*-Perilla-alkohol), B., E., Acetylverb., Einw. von PCl_5 1 54.
- d, l*-(Metho-vinyl)-4- $\text{cyclo-hexen-1-yl-1}$ -carbinol (inakt. Perilla-alkohol), Ident. d. Alkohols $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ aus Gingergras-Öl mit — 1 460.

- Alkohol, $C_{10}H_{16}O$ (aus Gingergras-Öl), Isolier., E., Oxydat., Ident. mit *inakt.* Perilla-alkohol 1 460.
- Gingerol, Ident. d. — aus Gingergras-Öl mit *inakt.* Perilla-alkohol 1 460 Anm. 2.
- γ, η -Dimethyl- β, η -octadienaldehyd (Citral, Einw. von Acetanhydrid 1 992.
- Methyl-3-*i*-propyl-4-[*cyclo*-hexen-2-on-1] (*o*-Menthenon-6), B., E., A. d. Semicarbazons u. Oxims; Redukt. 1 466.
- d*-Methyl-3-*i*-propyliden-6-*cyclo*-hexanon-1 (*d*-Pulegon), Redukt. mit $Ni + H_2$ 1 669, 673; katalyt. Redukt. 3 3463.
- Trimethyl-1.7.7-*bicyclo*-[1.2.2]-heptanon-2 (Campher), Richtigk. d. Kompasschen — Synth. 1 859.
- $C_{10}H_{16}O_2$ [Metho-vinyl]-4-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1 (*inakt.* Perillasäure-dihydrid), B., E., A., Dibromid, Methylester u. Redukt. dess. 1 56.
- $C_{10}H_{16}O_4$ Dimethyl-2.2-*cyclo*-pentan-carbonsäure-1-essigsäure-3 (Homo-apocampfersäure, Pinophansäure), Synth.; B. aus d. Nitril, E., A., Ca-Salz, Dianilid 2 1536.
- Trimethyl-1.2.2-*cyclo*-pentan-dicarbonssäure-1.3 (Campfersäure). — Dimethylester, Eigg. 2 2012.
- Camphen-campfersäure, Konstitut.; Unterscheid. von d. Homo-apocampfersäure (Pinophansäure) 2 1537.
- i*-Fenchon-carbonsäure. — Dimethylester, B., E. 2 2011.
- Homo-apocampfersäure, Synth., Ident. d. Pinophansäure mit —, Erkenn. als Dimethyl-2.2-*cyclo*-pentan-carbonsäure-1-essigsäure-3 2 1536.
- Pinophansäure, Synth., Erkenn. als Dimethyl-2.2-*cyclo*-pentan-carbonsäure-1-essigsäure-3, Ident. mit Homo-apocampfersäure 2 1536.
- α -Tanacetogen-dicarbonssäure. — Dimethylester, B., E. 2 2012.
- $C_{10}H_{16}N_2$ Bis-dimethylamino-1.4-benzol (*N,N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin), Konstitut. d. Verb. mit Chloranil 2 1505.
- N,N'*-Diäthyl-*N'*-phenyl-hydrazin, B. aus Diäthyl-nitrosamin u. $C_6H_5.MgBr$, Pikrat, Redukt. 1 901.
- $C_{10}H_{16}Br_4$ *d*-Methyl-1-[α, β -dibrom-*i*-propyl]-4-dibrom-1.2-*cyclo*-hexan (*d*-Limonen-tetrabromid), Überf. d. *d*-Perilla-aldehyds in —, E. 1 816.
- l*-Methyl-1-[α, β -dibrom-*i*-propyl]-4-dibrom-1.2-*cyclo*-hexan (*l*-Limonen-tetrabromid), Überf. d. *l*-Perilla-aldehyds in —, E. 1 55.
- d, l*-Methyl-1-[α, β -dibrom-*i*-propyl]-4-dibrom-1.2-*cyclo*-hexan (*d, l*-Limonen-tetrabromid), Überf. d. Alkohols $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergras-Öl in — 1 461.
- $C_{10}H_{16}S_3$ Tris-[allyl-thio]-methan (Trithio-orthoameisensäure-triallylester) (?), B., E., A. 3 3240.
- $C_{10}H_{17}N$ Dimethyl-[*cyclo*-octadien-1.3-yl-1]-amin (β -des-Dimethyl-granatenin), B., E., A., Aufspalt. zu »Granatal« 3 3424, 3434.
- Dimethyl-[*cyclo*-octadien-2.4-yl-1]-amin (α -des-Dimethyl-granatenin), B., E., A., Salze, Jodmethylat 3 3424, 3432.
- $C_{10}H_{17}Cl$ Xanthoxylen-hydrochlorid, B., E., Redukt. 3 2888.

- C₁₀H₁₈O** Geraniol, Vork. im Gingergras-Öl 1 460; Eigg. d. —, *i*— u. Nerols 1 994; Auffass. als stereoisomer mit Nerol, Eigg., Derivv. 2 2590.
- i*-Geraniol, B., E., A., Diphenylurethan, Konstitut. 1 993.
- Linalool, Vork. im äther. Öl aus *Fagara xanthoxyloides* 3 3325.
- [(Metho-vinyl)-4-*cyclo*-hexyl]-carbinol (*inakt.* Perilla-alkohol-dihydrid), B., E. 1 56.
- Myrcenol, Darst. aus Myrcen, E. 2 2011.
- Nerol, Eigg. d. —, Geraniols u. *i*-Geraniols 1 994; Abbau u. Konstitut. (Auffass. als stereoisomer mit Geraniol), E., Tetrabromid, Diphenylurethan 2 2590.
- Methyl-1-*i*-propyl-4-oxido-1.4-*cyclo*-hexan (Cineol), Vork. im »falsch. Campheröl« 1 816.
- Methyl-2-*i*-propyl-5-[*cyclo*-hexanon-1] (Carvomenthon), B. bei d. katalyt. Redukt. d. Carvons, E., A. Redukt. 3 3462.
- Methyl-3-*i*-propyl-4-*cyclo*-hexanon-1 (*o*-Menthon-5), B., E., A., Oxim, Benzalverb. 1 466.
- Methyl-3-*i*-propyl-6-*cyclo*-hexanon-1 (Menthon), B. bei Redukt. von *d*-Pulegon mit Ni + H₂ 1 674; B. bei d. katalyt. Redukt. d. Pulegons, E., A., Redukt. zu Menthol 3 3464.
- Keton C₁₀H₁₈O (Trimethyl-1.2.2-[β -oxo-*n*-propyl]-3-*cyclo*-butan?), B. aus Caryophyllen-diozonid, E., A., Semicarbazon, Redukt., Oxydat. 3 3671.
- C₁₀H₁₈O₄** *n*-Octan- α , β -dicarbonsäure (Sebacinsäure), B. aus d. Mg-Deriv. d. α , β -Dibrom-*n*-butans u. CO₂ 2 1923; Umwandl. in α , κ -Diphenyl-*n*-decan 3 3185.
- C₁₀H₁₈N₂** Trimethyl-2.2.3-[α -amino-*i*-propyl]-pyrrol (Pentamethyl-2.2.3.5.6-amino-5-[pyridin-dihydrid-2.5]?), B., E., Salze, Benzoylderiv. 1 68.
- Hexamethyl-2.2.3.5.5.6-[pyrazin-dihydrid-2.5], B., E., A., Salze, Hydrat, Redukt. 1 65.
- C₁₀H₁₈N₄** α , α' -Dimethyl- α , α' -äthylendiamino-bis-propionitril (*N,N'*-Äthylen-bis-[α -amino-*i*-butyronitril]). — Bis-hydrochlorid, B., E., A., Verseif. 1 1136.
- C₁₀H₁₈Br₄** Dihydromyrcen-tetrabromid, B., E. 2 2010.
- C₁₀H₁₉N** [Methyl-2-(α -metho-vinyl)-5-*cyclo*-hexyl]-amin (Dihydrocarvylamin), Addit. von HCl u. Überf. in 2 stereoisom. Dihydroterpenylamine; Einw. von Ozon auf d. Benzoylderiv. 2 2560.
- [Methyl-2-*i*-propyliden-5-*cyclo*-hexyl]-amin (α -Dihydroterpenylamin), B., E., A., Oxydat. d. Benzoylderiv. mit Ozon, Addit. von HCl 2 2561.
- stereoisom.* [Methyl-2-*i*-propyliden-5-*cyclo*-hexyl]-amin (β -Dihydroterpenylamin), B., E., A., Salze, Benzoylverb., Addit. von HCl 2 2564.
- C₁₀H₁₉Cl** Chlorid C₁₀H₁₉Cl, B. aus d. Alkohol C₁₀H₂₀O (Trimethyl-1.2.2-[β -oxy-*n*-propyl]-3-*cyclo*-butan?), E., Überf. in ein. Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₈ 3 3672.

C₁₀H₂₀O Methyl-2-*i*-propyl-5-[cyclo-hexanol-1] (Carvomenthol), B. bei d. katalyt. Redukt. d. Carvons u. Carvomenthons, E., A., Dehydrat. 3 3462.

Methyl-3-*i*-propyl-6-cyclo-hexanol-1 (Menthol), B. bei Redukt. von *d*-Pulegon mit Ni+H₂ 1 674; anomal. Rotat.-Dispers. bei — campher-sulfonsäure-Estern 2 2026; katalyt. Umwandl. d. Pulegons bzw. Menthons u. Thymols in —, E., A., Dehydrat. 3 3464; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.

Alkohol C₁₀H₂₀O (Trimethyl-1.2.2-[β-oxy-*n*-propyl]-3-cyclo-butan?), B. aus d. Keton C₁₀H₁₈O (aus Caryophyllen-diozonid), E., A., Einw. von HCl 3 3672.

C₁₀H₂₀O₂ Nonan-α-carbonsäure (Caprinsäure), Synth. aus *n*-Nonylbromid, E., A. 2 1471; Vork. im äther. Öl aus *Fagara xanthoxyloides* 3 8325.

C₁₀H₂₀J₂ α,ω-Dijod-*n*-decan (Decylendijodid), Überf. in α,μ Dichlor-dodekan 2 1474; Einw.: von Mg 2 1926; von AgNO₃ 2 2531.

C₁₀H₂₂N₂ Hexamethyl-2.2.3.5.5.6-piperazin, B., E., A. d. Dihydrats, Salze 1 67.

C₁₀H₂₂S₂ Bis-[γ-metho-*n*-butyl]-disulfid. — Verb. mit HgJ₂, B., E., A. 3 3586.

C₁₀H₂₃N Di-[γ-metho-*n*-butyl]-amin, B. aus Di-*i*-amyl-cyanamid 3 3151.

10 III

C₁₀H₄O₂Cl₄ Dioxo-1.3-tetrachlor-2.2.4.4-[naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A., Dihydrat 2 1961.

C₁₀H₅O₂Br₂ Dioxy-1.3-tribrom-2.4.?-naphthalin, B. aus Dioxy-1.3-naphthalin, E., A., Diacetyl- u. Dibenzoylverb. 2 1959.

Oxo-3-tribrom-2.4.4-[naphthol-1-dihydrid-3.4] (Oxo-4-tribrom-1:1.3-naphthol-2-dihydrid-1.4?), B., E., A., Überf. in Bis-[acetyl-oxy]-1.3-dibrom-2.4-naphthalin 2 1960.

C₁₀H₆OCl₂ Dichlor-2.4-naphthol-1, B. aus Chlor-2-naphthol-1 1 866.

C₁₀H₆O₂Cl₂ β-Phenyl-äthylen-α,α-bis-[carbonsäure-chlorid] (Benzal-malonylchlorid), B., E., A., Verb. mit Pyridin, Einw. von Ag₂O 2 1636.

C₁₀H₆O₂Br₂ Dioxy-1.3-dibrom-2.4-naphthalin, B., E., A., Diacetylverb. 2 1958.

C₁₀H₇OCl Chlor-2-naphthol-1, B. aus α-Naphthol u. NaOCl (Kalle & Co.); Überf. in Dichlor-2.4-naphthol-1 u. Trichlor-1.2.4-naphthalin 1 865.

Chlor-4-naphthol-1, B. aus d. Carbonsäure-2, E., A. 1 867; Darst. aus Naphthol-1 u. Sulfurylchlorid, E., A. 2 1837.

C₁₀H₇O₂N Naphthochinon-1.2-oxim-1 (Nitroso-1-naphthol-2) Konstitut. d. — u. sein. Salze; Farbe, Leitfähigk., Mol.-Gew. 2 1827.

Naphthochinon-1.2-oxim-2 (Nitroso-2-naphthol-1), Konstitut. d. — u. sein. Salze; Farbe, Leitfähigk., Mol.-Gew. 2 1827.

Naphthochinon-1.4-oxim-1 (Nitroso-4-naphthol-1), Konstitut. d. — u. sein. Salze; Farbe, Leitfähigk., Mol.-Gew. 2 1827.

β-Phenyl-α-cyan-äthylen-α-carbonsäure, Darst., E., A., Derivv. 1 274.

Chinolin-carbonsäure-4 (Cinchoninsäure), Synth. von — Derivv. (Nitril, Jodmethylat) 2 2058.

$C_{10}H_7O_3N$ β -[Oxy-phenyl]- α -cyan-äthylen- α -carbonsäure, B., E., Benzoylderiv., Umwandl. in Cumarinsäure 1 275.

β -Phenyl- β -cyan- α -oxo-propionsäure (β -Phenyl- β -cyan- α -oxy-äthylen- α -carbonsäure). — Äthylester (Benzocyamid-oxal-ester), Einw. von Phenyl- i -cyanat; Acetyl- u. Benzoylderiv. 1 981.

$C_{10}H_7O_3Cl$ β -[Methylendioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-chlorid] (Piperonyl-acrylsäurechlorid), Darst., E., Rk. mit d. isom. Butylaminen 3 3726.

$C_{10}H_7O_4N$ Acetyl-1-anthranil-carbonsäure-6, B., E., A., Aufspalt. 2 2300.

$C_{10}H_7O_5N_3$ Methyl-1-dinitro-6.8-oxo-2-[chinolin-dihydrid-1.2] (von Decker), Auffass. als Bis-[methyl-1-dinitro-6.8-dihydro-1.2-chinoly-2]-äther 1 686.

$C_{10}H_7O_5N_5$ Methyl-3-[o,p -dinitro-benzolazo]-4-oxy-5- i -oxazol, B., E., A. 1 245; Einw. von Hydrazin, Phenyl- u. Dinitro-2.4-phenylhydrazin 1 472.

$C_{10}H_8ON_2$ Naphthalin-diazoniumhydroxyd-2. — Chlorid, Thermochem. über B. u. Kuppel. mit β -Naphthol 2 2440.

$C_{10}H_8OMg$ Naphthyl-1-magnesiumhydroxyd. — Bromid, Ausführ. d. Rk. mit Ameisensäureester, Einw. von β -Naphthoealdehyd 1 445; Rk. mit CS_2 3 3230.

Naphthyl-2-magnesiumhydroxyd. — Bromid, Darst., Rk. mit Ortho-ameisensäureester 1 447.

$C_{10}H_8O_2Br_2$ Dibrom-2.3-[inden-dihydrid-1.2]-carbonsäure-1, B., E., 2 1441.

$C_{10}H_8ON_4$ Methyl-3-[p -nitro-benzolazo]-4-oxy-5- i -oxazol, B., E., A. 1 245; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 471.

$C_{10}H_8O_4Cl_4$ Tetraoxy-1.1.3.3-tetrachlor-2.2.4.4-[naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A., Dehydratat. 2 1961.

$C_{10}H_8O_5N_4$ Methyl-3-[p -nitro-phenyl]-1-nitro-4-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5] (Pikrolonsäure). — Salz d. Amino-9-phenanthrens, B., E., A. 2 1501. — Salz d. Amino-4-phenanthrens, B., E., "A. 2 1502. — Salze d. [Imidazolyl-4-methyl]-amfins u. β -[Imidazolyl-4]-äthylalkohols, B., E., A. 2 1723.

$C_{10}H_8O_5N_6$ Methyl-3-[o,p -dinitro-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 472.

$C_{10}H_8O_7S_2$ Oxy-3-naphthalin-disulfonsäure-2.7 (Naphthol-2-disulfonsäure-3.6, R.-Säure), Kuppel. mit diazotiert. Bis-[p -aminophenyl]-2.5-[benz-bis-imidazol-1:2, 4:3] u. -2.5-[benz-bis-oxazol-1:2, 5:4] 3 2930.

$C_{10}H_9ON$ Methyl-1-oxo-2-[chinolin-dihydrid-1.2], Überf. in Chinolin 2 2060.

Amino-4-naphthol-2, Dibenzoylderiv., Kondensat. mit Oxalester u. Phthalsäureanhydrid, Bromier. 2 1962.

Äthyl-4-benzoylcyanid, B. aus Äthyl-benzol u. Dicyan 2 2462.

$C_{10}H_9O_2N$ Methyl-1-oxy-2-indol-aldehyd-3 (*N*-Methyl-oxindol-aldehyd), B., E.; Phenylhydrazon, Oxim, Aldazin, Anile 3 3102.

Äthoxy-4-benzoylcyanid, B., E., A., Verseif., Einw. von Anilin 2 2463.

$C_{10}H_9O_2N_3$ Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-*i*-oxazol, Darst., E., A., Salze, Spalt., Nitrier., Konstitut., Ident. d. »Anhydro-[(β -oximino- α -oxo-*n*-buttersäure)-phenylhydrazons]* von Schiff mit — 1 242; Einw. von Hydrazin 1 470.

Methyl-5-phenyl-1-triazol-1.2.4-carbonsäure-3, CO_2 -Abspalt. u. Umwandl. in Phenyl-cyan-acetamidin 3 3564.

$C_{10}H_9O_2Cl$ α -*p*-Tolyl- β -chlor-äthylen- α -carbonsäure (Methyl-4- β -chlor-atropasäure), B., E., A., Äthylester, Oxydat. 1 591, 599.

$C_{10}H_9O_3N$ β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (Piperonyl-acrylsäure-amid), B., E., A. 1 660.

allo- β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*allo*-Piperonyl-acrylsäure-amid), B., E., A. 1 660.

$C_{10}H_9O_3N_3$ Methyl-3-phenyl-1-nitro-4-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A. d. K-Salz., Einw. von Brom 3 3492.

$C_{10}H_9O_3N_5$ Methyl-3-[*p*-nitro-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 471.

$C_{10}H_9O_4N$ Nitro-2-äthoxy-3-cumaron, Umwandl. in Oxindigo 1 316.

$C_{10}H_9O_4Cl$ Bis-[acetyl-oxy]-1.2-chlor-4-benzol, B., E., A. 2 2183.

$C_{10}H_9O_5N$ *cis*- β -[Nitro-3-methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Methyl-*o*-nitro-cumarinsäure), Photochem. B. aus *O*-Methyl-*o*-nitro-cumarsäure, E., Überf. in u. Rückbild. aus Nitro-3-cumarin. — Methylester, Verh. geg. ultraviolett. Licht, Verseif. 1 640, 654.

trans- β -[Nitro-3-methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Methyl-*o*-nitro-cumarsäure). — Methylester, B., E., photochem. Verh., Verseif. 1 640, 654.

Essigsäure-(dicarboxy-2.6-phenyl)-amid (*vic.* Acetylamino-*i*-phthalsäure), B., E., A., Anhydroverb., Überf. in Jod-2-*i*-phthalsäure 2 2300.

$C_{10}H_9O_5N_3$ Methylamino-2-dinitro-3.5-zimtaldehyd (Methyl-1-oxy-2-[chinolin-dihydrid-1.2]?), B., E., Addit. von Alkoholen Einw. von Phenylhydrazin u. Anilin 1 686.

Methyl-1-dinitro-6.8-chinoliniumhydroxyd. — Chlorid, B., E., A., Einw. von Alkalien 1 686.

$C_{10}H_9O_6N$ [(Carboxyloxy-4-phenacyl)-amino]-ameisensäure. — Diäthylester, B., E., A. 2 1547.

Dimethyl-2.6-pyridin-3.4.5-tricarbonsäure. — Diäthylester-3.5, B., E., A. 1 492.

$C_{10}H_9O_7N_3$ Dimethyl-2.6-[nitro-oximino-methyl]-4-pyridin-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, B., E., A., Umwandl. in α , α' -Lutidin- β , β' , γ -tricarbonsäure- β , β' -diäthylester 1 491.

$C_{10}H_9NB_2$ Methyl-2-dibrom-?-[chinaldin-dihydrid-?], B., E., A. 2 2109.

$C_{10}H_{10}ON_4$ Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-pyrazol, B. aus Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-*i*-oxazol, E., A. 1 470.

$C_{10}H_{10}OS_2$ *p*-Tolyl-[β , β -disulphydryl-vinyl]-keton, B., E., A., Ätherifizier. u. Aeylier., Aufspalt., Einw. von Anilin 2 1694.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Methyl-1-oxy-2-indol-[aldehyd-3-oxim], B., E. 3 3103.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ Methyl-4-(dichlor-methyl)-4-(*cyclo*-hexadien-2.5-yliden)-1]-essigsäure, B., E., A., Äthylester, Isomerisat., Einw. von H_2SO_4 1 589, 594.

α -p-Tolyl- β,β -dichlor-propionsäure, B., E., A., Äthylester, HCl-Abspalt. 1 590, 598.

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ α,β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -phenylhydrazon (Benzol-azo-acetessigsäure). — Äthylester, Einw.: von $NH_2.OH$ 1 242; von Dinitro-2.4-phenylhydrazin 1 473.

$C_{10}H_{10}O_3Br_2$ β -[Methoxy-2-phenyl]- α,β -dibrom-propionsäure (*O*-Methyl-cumarsäure-dibromid), Einw. von Phenol, Darst. 2 1838, 1843 Anm.; Umsetz. mit homolog. Phenolen 3 3256.

$C_{10}H_{10}O_3Hg$ Anhydro-[β -phenyl- β -methoxy- α -hydroxymercuri-propionsäure], Einw. von KJ 1 1056; Überf. in β -Phenyl- β -methoxy-propionsäure 2 1434.

$C_{10}H_{10}O_4N_4$ [Benzochinon-1.4-diimid]-dialurat, B., E., A. 2 2157.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ [Methyl-(β -methylenedioxy-3.4-phenyl)- β -nitroso-äthyl]-[carbinol-nitrit] (*i*-Safrol-*ps*-nitrosit), Verh. in Lsgg. 3 3068.

$C_{10}H_{10}O_5N_4$ Bis-[acetyl-amino]-1.4-dinitro-2.3-benzol, Einw. von Nitro-4-benzoylchlorid 3 2924.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ Dinitro-2.6-trimethoxy-3.4.5-benzoesäure, B., E., A., CO_2 -Abspalt., Methylester, Salze, Nitrier. 2 2116.

$C_{10}H_{11}ON$ Trimethyl-2.5.6-benzoxazol, B., E. 2 2499.

Methyl-1-chinoliniumhydroxyd, Spektrochem. Verh. u. Konstitut. d. Salze 2 1799, 1821. — Jodid (Chinolin-jodmethylat), Einw. von Alkalien 1 685, 2 1420; Umwandl. in Xantho- u. Erythro-apocyanine 1 695; Einw. von $C_6H_5.MgBr$ 2 2674. — Methylsulfat, B., E., Einw. von KCN 2 2061.

Methyl-2-*i*-chinoliniumhydroxyd, Konstitut. u. spektrochem. Verh. d. Salze 2 1799, 1821.

β -[(Methylamino)-2-phenyl]-äthylen- α -aldehyd (*o*-Methylaminozimtaldehyd), B. aus Chinolin-jodmethylat, Nachweis mit Diazobenzol-sulfonsäure 1 685.

$C_{10}H_{11}O_2N$ [Methylen-dioxy]-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (Nor-hydrohydrastinin), B., E., A., Salze, *o*-Nitrobenzoylderiv. 2 2039, 2042.

[*i*-Chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4]-carbonsäure-3, B., E., A., CO_2 -Abspalt. 2 2031, 2034.

cis- β -[Methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*cis*-Methoxy-2-zimtsäure-amid, *O*-Methyl-cumarsäure-amid), B., E., A., photochem. Verh. 1 648.

trans- β -[Methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*trans*-Methoxy-2-zimtsäure-amid, *O*-Methyl-cumarinsäure-amid), B., E., photochem. Verh. 1 648.

β -[Methoxy-4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (Methoxy-4-zimtsäure-amid), B. aus d. Allosäure u. der. Amid, photochem. Umwandl. in letzter. 1 657.

- allo*- β -[Methoxy-4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*allo*-Methoxy-4-zimtsäure-amid), Photochem. B. u. Umlager., E. 1 657.
- Phenyl-bis-acetyl-amin (*N*-Diacetyl-anilin, Diacetanilid), Quantitat. Verss. üb. Nitrier. d. — 1 719.
- $C_{10}H_{11}O_2Br$ [α -Brom-propionsäure]-*p*-tolylester, B., E., A., Überf. in Methyl-4-oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2] 3 3695.
- $C_{10}H_{11}O_3N$ Oxy-7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4]-carbonsäure-3, B., E., A., CO_2 -Abspalt. 2 2031, 2035.
- Essigsäure-[aceto-3-oxy-4-anilid] (Acetyl-amino-5-oxy-2-acetophenon), Überf. in Oxy-2-acetophenon 3 3655.
- $C_{10}H_{11}O_3Br$ [Dimethoxy-2.5-phenyl]-[brom-methyl]-keton, B., E., A., Rk. mit Salicylaldehyd 3 3217.
- [Dimethoxy-3.4-phenyl]-[brom-methyl]-keton (Bromaceto-veratron), B., E., A., Verb. mit Hexamethylentetramin 2 1549; B. aus d. *enol*-—dibromid 2 1552.
- $C_{10}H_{11}O_4N$ Trimethyl-2.4.6-pyridin-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, Photochem. B. aus d. Dihydro-1.4-Deriv.; E., A. d. Pikrats u. Au-Salz. 2 1562.
- $C_{10}H_{11}O_4N_3$ Bis-[acetyl-amino]-1.4-nitro-2-benzol, Überf. in Bis-[*p*-nitrobenzoyl-amino]-1.4-nitro-2-benzol 3 2923.
- $C_{10}H_{11}O_4Cl$ Trimethoxy-3.4.5-benzoylchlorid, Einw. von Ätzalkalien + Pyridin 2 1584.
- $C_{10}H_{11}O_7N$ Nitro-2-trimethoxy-3.4.5-benzoesäure, B. aus d. Methyl-ester, E., A., Salze, Einw. von HNO_3 , CO_2 -Abspalt. 2 2117.
- $C_{10}H_{12}ON_2$ Methyl-1-amino-2-chinoliniumhydroxyd. — Jodid, Umwandl. in [Methyl-amino-2-zimtsäure]-amid 2 2670.
- β -[(Methyl-amino)-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (Methyl-amino-2-zimtsäure-amid), B. aus Methyl-1-amino-2-chinoliniumjodid 2 2671.
- $C_{10}H_{12}OBr_2$ Methyl-3-*i*-propyl-6-dibrom-2.5-phenol (Dibrom-thymol), Verh. geg. HNO_3 1 177 Anm.
- Phenyl-[γ , δ -dibrom-*n*-butyl]-äther, B., E., A., Einw. von HBr 3 3702.
- $C_{10}H_{12}O_3Cl_2$ [Methyl-4-(dichlor-methyl)-4-oxy-1-(*cyclo*-hexadien-2.5-yl)-1]-essigsäure, B., E., A., Äthylester, Dehydratat. 1 589, 593.
- $C_{10}H_{12}O_3Br_2$ α -[Dimethoxy-3.4-phenyl]- α , β -dibrom-äthylalkohol (*enol*-Aceto-4-veratron-dibromid), B., E., A., Umwandl. in [Brom-aceto]-4-veratron 2 1552.
- $C_{10}H_{12}O_4N_2$ Methyl-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -nitroso-äthyl]-[carbinol-nitrit] (Anethol-*ps*-nitrosit), Verh. in Lsgg. 3 3068.
- $C_{10}H_{12}O_4Hg$ β -Phenyl- β -methoxy- α -hydroxymercuri-propionsäure, B., E., A. von Derivv. 1 1054.
- $C_{10}H_{12}NCl$ α -Methyl-propionylchlorid-phenylimid (*i*-Buttersäure-anilid-imidchlorid), B., E., A. 2 1646.
- $C_{10}H_{13}ON$ Methyl-1-[chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4]-oxyd-1 (Kairolin-*N*-oxyd), Existenz in opt.-akt. Formen 1 356.

- Phenyl- $[\alpha$ -methyl- α amino-äthyl]-keton (α -Amino-*i*-butyrophenon), B., E., A., Salze 1 60; Umwandl. in u. Rückbildt. aus ein. Base $C_{30}H_{37}O_2N_3$; E., A. d. Pt-Salz. 3 3091.
- Essigsäure-[dimethyl-2.4-anilid] (*asymm.-m*-Acet-xylid), Chlorier. 1 808 Anm.
- Essigsäure-[dimethyl-2.6-phenyl]-amid (*vic.-m*-Acet-xylid), Darst., Oxydat. 2 2300.
- $[\alpha$ -Methyl-propionsäure]-anilid, B. aus Tetramethyl-1.1.3.3-dioxo-2.4-cyclo-butan, E. 1 523, 528.
- $C_{10}H_{13}OCl_3$ Trimethyl-1.2.4-[dichlor-methyl]-4-chlor-6-[cyclo-hexadien-2.5-ol-1], B., E., A., Dehydratat. 1 793, 806.
- $C_{10}H_{13}OBr$ Phenyl- $[\gamma$ -brom-*n*-butyl]-äther, B., E., A., Einw. von KCN 3 3705.
- $C_{10}H_{13}O_2N$ α -Anilino-*n*-buttersäure. — Äthylester, Mercurier. 2 1308.
- Essigsäure-[dimethyl-3.4-oxy-6-phenyl]-amid, B., E., A., H_2O -Abspalt. 2 2499.
- $C_{10}H_{13}O_3N$ Methyl-*n*-[propyl-4-nitro-2-phenyl]-äther, B., E., A., Oxydat., Einw. von HNO_3 2 2128.
- [Amino-methyl]-[dimethoxy-3-phenyl]-keton ([Amino-aceto]-4-veratron). — Hydrochlorid, B., E., A., Verseif. 2 1549.
- $C_{10}H_{13}O_4N$ Trimethyl-2.4.6-[pyridin-dihydrid-1.4]-dicarbonsäure-3.5 (Dihydro-kollidin-dicarbonsäure). — Diäthylester, Photochem. Oxydat. dch. Benzophenon 2 1561.
- Essigsäure-[oxy-4-dimethoxy-2.5-phenyl]-amid, B., E., A., Rk. mit Brom-essigester 2 2295.
- $C_{10}H_{13}O_4N_3$ Verb. $C_{10}H_{13}O_4N_3$. — Diäthylester, B. aus Azo-[ameisen-säure-äthylester] + *N*-Dimethylanilin, E., A. 3 3021.
- $C_{10}H_{13}O_4N_5$ Adenosin, Einw. von N_2O_3 , volumetr. N-Bestimm. 2 1684.
- $C_{10}H_{13}O_5N_5$ Guanosin, Einw. von N_2O_3 , volumetr. N-Bestimm. 2 1684.
- $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ $[\alpha, \beta$ -Dibrom-*i*-propyl]-4-cyclo-hexen-1-carbonsäure-1 (*l*-Perillasäure-dibromid), B., E. 1 56.
- $C_{10}H_{15}ON$ α -Phenyl- β -[methyl-amino]-*n*-propylalkohol, Erkenn. d. Ephedrins u. *ps*-Ephedrins als opt.-isom. —; B. aus Methyl-1-phenyl-2-äthylenoxyd u. Methylamin; E., A. d. Hydrochlorids 1 824.
- Ephedrin, Erkenn. als α -Phenyl- β -methylamino-*n*-propylalkohol 1 824.
- ps*-Ephedrin, Erkenn. als opt.-isom. Ephedrin (α -Phenyl- β -methylamino-*n*-propylalkohol) 1 824.
- Phenyl- $[\delta$ -amino-*n*-butyl]-äther (δ -Phenoxy-*n*-butylamin), Darst., Methylier. u. Überf. in δ -Phenoxy- α -butylen 3 3701.
- d*-[(Metho-vinyl)-4-cyclo-hexen-1-aldehyd-1]-oxim, B., E. 1 816.
- l*-[(Metho-vinyl)-4-cyclo-hexen-1-aldehyd-1]-oxim, B., E., Überf. in Perillasäurenitril 1 55.
- [Dimethyl-6.6-bicyclo-[1.1.3]-hepten-2-aldehyd-2]-oxim (*d*-Myrtental-oxim), B., E., Überf. in Myrtensäure(nitril) 1 817.
- $C_{10}H_{15}OBr$ Trimethyl-1.7.7-brom-3-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-2 (β -Brom-campher), Verh. geg. Hexamethylentetramin 2 1544.

- C₁₀H₁₅O₂N** Nitroso-caron, B. aus Bis—, Umwandl. in Caron-bis-nitrosylsäure **3** 3070.
 Dimethyl-2.2-[cyan-methyl]-3-*cyclo*-pentan-carbonsäure-1 (Cyanapocampholsäure), B., E., A., Verseif. **2** 1540.
 Dimethyl-2.5-*n*-propyl-3-pyrrol-carbonsäure-4, B., E., A., Äthylester, CO₂-Abspalt. **2** 2764.
- C₁₀H₁₅O₅N₃** Diäthyl-1.3-[acetyl-oxy]-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], B., E., A. **2** 1518.
- C₁₀H₁₆O₂Cl₂** *n*-Octan- α , θ -bis-[carbonsäure-chlorid] (Sebacinsäuredichlorid), Darst., E., Rk. mit Benzol **3** 3185.
- C₁₀H₁₆O₂Br₂** [α , β -Dibrom-*i*-propyl]-4-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1, B., E. **1** 56.
- C₁₀H₁₆O₃N₂** [Nitroso-hydroxylamino]-caron (Caron-bis-nitrosylsäure), B. aus *d*-Bis-[nitroso-caron] **3** 3069.
- C₁₀H₁₆O₄S** Trimethyl-1.7.7-*bicyclo*-[1.2.2]-heptanon-2-sulfonsäure-6 (β -Campher-sulfonsäure), Opt. Verh. d. Menthylester **2** 2025; Verwend. zur Spalt.: von Dinitro-1.2-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen **2** 2450; von Chloro-1-nitro-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen **3** 3274.
- C₁₀H₁₇ON** Methyl-3-*i*-propyl-4-[*cyclo*-hexen-2-on-1]-oxim, B., E., A. d. Hydrochlorids **1** 466.
- C₁₀H₁₇O₄N₃** Diäthyl-1.3-äthoxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], B., E., A., Spalt. **2** 1519.
- C₁₀H₁₈OBr₄** Geraniol-tetrabromid, Krystallisat. **2** 2593.
 Nerol-tetrabromid, Krystallisat. **2** 2592.
- C₁₀H₁₉ON** [*cyclo*-Octen-2]-[dimethyl-imoniumhydroxyd-1.5] (*N*-Methyl-granatenin-methylhydroxyd), B., E., A. von Salzen, Aufspalt. **3** 3424, 3432.
 [Methyl-3-*i*-propyl-4-*cyclo*-hexanon-1]-oxim, B., E. **1** 467.
- C₁₀H₂₀O₂N₂** α , κ -Bis-oximino-*n*-decan (Decylendialdoxim), B., E., A. **2** 2534.
- C₁₀H₂₀O₂N₄** Hexamethyl-2.2.3.5.5.6-dinitroso-1.4-piperazin, B., E., A., Verseif. **1** 67.
- C₁₀H₂₀O₄N₂** α , κ -Dinitro-*n*-decan, B., E., A., Redukt. **2** 2532.
 α , α' -Dimethyl- α , α' -äthylendiamino-bis-propionsäure (*N*,*N'*-Äthylen-bis-[α -amino-*i*-buttersäure]), B., E., A., Cu-Salz, Diäthylester u. dess. Hydrochlorid **1** 1135.
- C₁₀H₂₀NCl** [Methyl-2-(α -methyl- α -chlor-äthyl)-5-*cyclo*-hexyl]-amin (Chlor-tetrahydrocarvylamin), B., E., Hydrochlorid, Benzoylderiv., Abspalt. von HCl und Rückbild. aus d. stereoisomer. Dihydroterpenylaminen, Oxydat. mit Ozon **2** 2560.
- C₁₀H₂₂OS** Bis-[γ -metho-*n*-butyl]-sulfoxyd, Darst., E., Einw. von HCl u. Acetanhydrid **3** 3586.
- C₁₀H₂₄O₂Pb** Di-[α -ätho-*n*-propyl]-bleidihydroxyd. — Dibromid, B., E., A. **1** 338.
- C₁₀H₂₅ON** Methyl-tri-*n*-propyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Spektrochem. Verh. d. Lsgg. **3** 3292.

10 IV.

- $C_{10}H_6O_2NCl$ Chlor-4-naphthochinon-1.2-oxim-2, B., E., A., Verb. mit Oxy-1-chlor-4-naphthalin-carbonsäure-2 **1** 868.
- $C_{10}H_7O_2N_2Br$ Methyl-3-[p-brom-phenyl]-1-dioxo-4.5-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A., Hydrat bzw. Alkoholat, Verb. mit $NaHSO_3$, Aufspalt. u. Rückbild. aus d. α, β -Dioxo-buttersäure- β -[p-brom-phenylhydrazon] **3** 3493.
- $C_{10}H_7O_3N_3Br_2$ Methyl-3-[p-brom-phenyl]-1-nitro-4-oxo-5-brom-4-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A., Umwandl. in Methyl-3-[p-brom-phenyl]-1-dioxo-4.5-[pyrazol-dihydrid-4.5] **3** 3492.
- $C_{10}H_8O_2NBr$ Benzol-dicarbonssäure-1.2-[β -brom-äthyl]-imid (N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid), Rk. mit Na-Benzolsulfinat u. -Thiophenolat **3** 3631.
- $C_{10}H_8O_2ClBr_3$ Essigsäure-[methyl-3-(chlor-methyl)-6-tribrom-2.4.5-phenyl]-ester (?), B., E., A. **1** 181.
- $C_{10}H_8O_2NS$ [β -Phthalimido-äthyl]-mercaptan, Überf. in d. Methyläther, Einw. von HNO_3 **3** 3632.
- $C_{10}H_8O_3NBr_2$ Methyl- $[\beta$ -(o-nitro-phenyl)- α, β -dibrom-äthyl]-keton, B., E., A., Redukt. **2** 2110.
- $C_{10}H_8O_3N_2Br$ α, β -Dioxo-n-buttersäure- β -[p-brom-phenylhydrazon], B. aus u. Überf. in Methyl-3-[p-brom-phenyl]-1-dioxo-4.5-[pyrazol-dihydrid-4.5], E., A., Phenylhydrazon, Methylester, Einw. von Eisessig **3** 3494.
- $C_{10}H_8O_4NBr_2$ Essigsäure-[dimethyl-2.5-nitro-4-dibrom-3.6-phenyl]-ester, B., E. **1** 183.
- $C_{10}H_8O_4NS$ β -Phthalimido-äthan- α -sulfinsäure, B., E., A., Spalt. **3** 3634.
- $C_{10}H_8O_5NS$ β -Phthalimido-äthan- α -sulfonsäure (Phthalyl-aurin), B., E., A. d. Methylesters u. Chlorids **3** 3629.
- $C_{10}H_8O_7NS_2$ Amino-4-oxy-5-naphthalin-disulfonsäure-2.7 (Amino-5-naphthol-1-disulfonsäure-3.6, H-Säure), Kuppel. mit diazotiert. Bis-[p-amino-phenyl]-2.5-[benz-bis-oxazol-1:2, 5:4] u. -2.5-[benz-bis-imidazol-1:2, 4:3] **3** 2930.
- $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ Essigsäure-[methoxy-4-rhodan-2-anilid], B., E., A. **3** 3641.
- $C_{10}H_{10}O_2Br_2S$ Essigsäure-[methyl-4-dibrom-2.5-methylthio-6-phenyl]-ester, B., E., A. **1** 423.
- $C_{10}H_{10}O_4NCl$ Dimethyl-2.6-[chlor-methyl]-4-pyridin-dicarbonssäure-3.5. — Diäthylester, B., E., Umsetz. mit KJ **1** 490.
- $C_{10}H_{10}O_4NJ$ Dimethyl-2.6-[jod-methyl]-4-pyridin-dicarbonssäure-3.5. — Diäthylester, B., E., A., Umwandl. in Kollidin **1** 492.
- $C_{10}H_{10}O_5NBr$ Nitro-2-brom-2-dimethoxy-3.3-cumaran, Umwandl. in Oxindigo **1** 318.
- $C_{10}H_{11}ONCl_2$ Essigsäure-[dimethyl-2.4-dichlor-3(5).6-anilid], B., aus Acetyl-*asymm.-m*-xyldin, E., A. **1** 808 Anm.
- $C_{10}H_{11}ON_2Cl_2$ [Dimethyl-2.4-dichlor-3.5-benzaldehyd]-semicarbazon, B., E., A. **1** 804.
- $C_{10}H_{11}O_2N_3S$ Amino-2-[acetyl-amino]-5-methoxy-6-benzthiazol, B., E., A. **3** 3646.

- C₁₀H₁₁O₂BrS** Essigsäure-[methyl-2-brom-6-methylthio-4-phenyl]-ester, B., E., A. 1 190.
Essigsäure-[methyl-4-brom-2-methylthio-6-phenyl]-ester, B., E., A. 1 421.
- C₁₀H₁₁O₃NHg₂** Anhydro-[α -(bis-hydroxymercuri-?-anilino)-*n*-buttersäure], B., E., A. 2 1309.
- C₁₀H₁₁O₄NS** Essigsäure-[methyl-2-nitro-6-methylthio-4-phenyl]-ester, B., E. 1 192.
- C₁₀H₁₁O₄NHg** [(Acetyloxy-mercuri)-2-anilino]-essigsäure. — Äthylester, B., E., A., Einw. von Brom, Jod, Salzen, Alkalien 2 1301.
- C₁₀H₁₂ON₃Cl** [Dimethyl-2,4-chlor-5-benzaldehyd]-semicarbazon, B., E. 1 793.
[Dimethyl-2,4-chlor-6-benzaldehyd]-semicarbazon, B., E. 1 793, 808.
- C₁₀H₁₂O₄NCl** Dimethyl-2,6-[chlor-methyl]-4-[pyridin-dihydrid-1,4]-dicarbonsäure-3,5. — Diäthylester, B., E., A., Oxydat., Einw. von HNO₃ u. HNO₂ 1 489.
- C₁₀H₁₃O₄NHg₂** α -[Bis-hydroxymercuri-?-anilino]-*n*-buttersäure, B., E., A. von Derivv. 2 1308.
- C₁₀H₁₃O₆N₄P** Hypoxanthin-*d*-ribosid- δ -phosphorsäure, Erkenn. d. Inosinsäure als — 1 746.
Inosinsäure, IV. Erkenn. als Hypoxanthin-*d*-ribosid- δ -phosphorsäure; Spalt. 1 746.
- C₁₀H₁₅O₄BrS** Trimethyl-1,7,7-brom-3-*bicyclo*-[1,2,2]-heptanon-2-sulfonsäure-6(*d*-Brom-cämpfer-sulfonsäure), Verwend. zur Spalt.: von Chloro-1- u. Bromo-1-ammin-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen 2 1891; von Dinitro-1,2-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen 2 2450; von Dichloro-1,2-bis-äthylendiamin-chromisalzen 3 3137; von Chloro-1-nitro-2-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen 3 3274; von Dichloro-1,2-bis-äthylendiamin-kobaltisalzen 3 3281. — Salz d. Diphenylmethan-bis-[methyl-äthylallyl-ammoniumhydroxyds]-4,4', B., E., A., Spalt. in d. opt. Komponentt. 1 1063. — Salz d. Diphenylmethan-bis-[methyl-äthylbenzyl-ammoniumhydroxyds]-4,4', B., E., A., Verss. zur Spalt. 1 1068. — Salz d. Diphenylmethan-bis-[methyl-allyl-*n*-propylammoniumhydroxyds]-4,4', B., E., A., Verss. zur Spalt. 1 1069. — Salze d. Methyl-äthyl-phenyl-phosphin-*P*-oxyds, B., E., A., Einw. von NH₃ 1 357.
- C₁₀H₂₃O₈NP₂** Verb. C₁₀H₂₃O₈NP₂, B. aus Leucin u. Äthyl-metaphosphat, E., A., Verb. mit Diäthylamin 2 2086.

10 V

- C₁₀H₈O₄NCIS** β -Phthalimido-äthan- α -[sulfonsäure-chlorid], B., E., A., Verh. geg. Benzol + AlCl₃, Einw. von Methylalkohol 3 3629.

C₁₁-Gruppe.

- C₁₁H₁₀** Methyl-1-naphthalin, Überf. in Methyl-5-[benz-1,2-anthrachinon] 2 2373.
- C₁₁H₁₄** γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen, B., E., A., Oxydat. 3 2977.
 β -*p*-Tolyl- β -butylen, B., E., A., Polymerisat., Oxydat. 2 1220.

- C₁₁H₁₆** *n*-Amyl-benzol, Synth. in d. [ϵ -Phenyl-*n*-pentan]-Reihe **3** 2872.
 Methylen-3-methyl-2-[α -metho-vinyl]-5-*cyclo*-hexen-1, Erkenn. d.
 Methyl-menthadiens aus Carvon + CH₃.MgJ als — **2** 2702.
 Tetramethyl-2.3.7.7-*cyclo*-heptatrien-1.3.5 (Methylen-7-trimethyl-
 1.5.5-*cyclo*-heptadien-1.3?), B., E., A., Bis-hydrobromid, Isomerisat.,
 Redukt. **2** 2702; spektrochem. Verh. **3** 3691.
C₁₁H₁₈ [Tetramethyl-2.3.7.7-*cyclo*-heptatrien-1.3.5]-dihydrid, B.,
 E., A. **2** 2709.
C₁₁H₂₀ β , β -Dimethyl- β , β -nonadien(?), B. aus β , β -Dimethyl- β , β -dibrom-
n-nonan, E., A., Tetrabromid **2** 1930.
 α , κ -Undecadien, B., E., A., Tetrabromid, Oxydat. **2** 1885.
 [Tetramethyl-2.3.7.7-*cyclo*-heptatrien-1.3.5]-tetrahydrid, B., E., A.
 von dihydridhaltig. — **2** 2707.
C₁₁H₂₂ Hendekanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A.
3 2982.

11 II

- C₁₁H₅O₃** Verb. [C₁₁H₅O₃]_x, B. aus Cu-Acetylid u. konz. HCl, E., A. **1** 222.
C₁₁H₅O₃ Verb. [C₁₁H₅O₃]_x, B. aus Cu-Acetylid u. verd. HCl, E., A. **1** 222.
C₁₁H₅O₉ Trioxy-3.6.8-*bicyclo*-[2.2.2]-[octatraen-1:7, 2:3, 4:8, 5:6]-tri-
 carbonsäure-2.6.7 (?), B., E., A. von Estern **2** 1876, 1882.
C₁₁H₇Cl₃ [Dichlor-methyl]-1-chlor-2-naphthalin, B., E., A., Einw.
 von NaOCH₃ **2** 2099.
C₁₁H₅O Naphthalin-aldehyd-1 (α -Naphthoealdehyd), B. aus
 α -Naphthoesäure **3** 3058.
 Naphthalin-aldehyd-2 (β -Naphthoealdehyd), Darst., E., Rk. mit
 α -C₁₀H₇.MgBr **1** 447.
C₁₁H₅O₂ Oxy-2-naphthalin-aldehyd-1, Nebenprod. d. Darst. d. —
 aus β -Naphthol + HCN, Alkylier., Einw. von NH₄-Sulfit, HCl **2** 2093.
 Oxy-1-naphthalin-aldehyd-2, B. aus Naphthol-1-carbonsäure-2 u. De-
 rivv. ders. **3** 3058.
 Naphthalin-carbonsäure-1 (α -Naphthoesäure), B. aus Naphthalin
 + Oxalylchlorid **1** 208; Verh. geg. Na-Amalgam **3** 3058; B. aus d. Estern
 d. Dithio. — **3** 3232.
 Naphthalin-carbonsäure-2 (β -Naphthoesäure), B. aus Naphthalin
 + Oxalylchlorid **1** 208; Redukt. **3** 3058.
C₁₁H₅O₃ Oxy-1-naphthalin-carbonsäure-2, Einw. von Chlor u. NaOCl
1 866; Redukt., Bromier., Chlorier. **3** 3058.
 Oxy-3-naphthalin-carbonsäure-2, Redukt. **3** 3058.
C₁₁H₃O₁₀ Trioxy-2.4.6-*cyclo*-hexan-dicarbonsäure-1.3-[α -oxo-pro-
 pionsäure]-5. — Diäthylester(?), B., E., A., CO₂-Abspalt. — Triäthyl-
 ester, B., E., A., Mol.-Gew., Verseif., Überf. in Phloroglucin, Oximier.,
 Acetylier., Anhydroverb. **2** 1875, 1879, 1883.
C₁₁H₃N₂ Perimidin, Derivv. **2** 1738.
C₁₁H₃S₂ Naphthyl-1-carbithiosäure (Dithio- α -naphthoesäure), B.,
 E., A. d. Methyl- u. Äthylesters, Verseif. **3** 3230.
C₁₁H₁₀O₂ Acetyl-cinnamoyl (Benzal-diacyl), B., E., A., Polyme-
 risat., Hydrazone **1** 883.

δ -Phenyl- α,γ -butadien- α -carbonsäure (Cinnamyliden-essigsäure), Addit. von HBr 3 2976.

stereoisom. δ -Phenyl- α,γ -butadien- α -carbonsäure (*allo*-Cinnamyliden-essigsäure), Oxydat., Konfigur., CO_2 -Abspalt. 2 2389.

C₁₁H₁₀O₄ *cis*- β -[Acetyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Acetyl-cumarinsäure), Darst. aus Cumarin, photochem. B. aus Acetyl-cumarsäure, E., A., Verseif. 1 651.

trans- β -[Acetyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Acetyl-cumarsäure), B., E., photochem. Umwandl. in Acetyl-cumarinsäure 1 650.

C₁₁H₁₀N₂ Methyl-1-cyan-4-[chinolin-dihydrid-1.4], Konstitut., Oxydat., Darst. 2 2058; Verlauf d. Oxydat. 2 2672.

C₁₁H₁₁N Methyl-2-phenyl-5-pyrrol, Kondensat. mit *p*-Benzochinon 3 3615.

Dimethyl-2.6-chinolin (*p*-Toluchinaldin), Redukt. u. Rückbild. aus d. Dihydroverb. 2 2112.

Dimethyl-2.7-chinolin (*m*-Toluchinaldin), Redukt. 2 2113.

Dimethyl-2.8-chinolin (*o*-Toluchinaldin), Darst., Redukt. u. Rückbild. aus d. *dimol.* — dihydrid 2 2111.

C₁₁H₁₁N₃ α -[(α' -Cyan-benzyl)-amino]-propionitril, B., Addit. von α -Oxy-propionitril 1 38.

C₁₁H₁₂O [Naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4]-aldehyd-2, B., E., Hydrazon 3 3058.

C₁₁H₁₂O₂ Methyl- β -(methoxy-4-phenyl)-vinyl]-keton (*p*-Anisal-aceton), Kondensat. mit Zimtaldehyd 2 2693.

Dimethyl-2.4-oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Benzoylderiv., Semicarbazon 3 3693.

Dimethyl-3.4-oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Semicarbazon, Benzal-Deriv. 3 3698.

Methyl-4-oxo-1-methoxy-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Semicarbazon, Benzalderiv. 3 3696.

[Acetyl-oxy]-1-[inden-dihydrid-1.2] (Essigsäure-[hydriindyl-1]-ester), B., E., A., Oxydat. 2 1447.

C₁₁H₁₂O₃ α -Benzyl- β -oxo-*n*-buttersäure. — Äthylester, Darst. 2 1510. γ -*p*-Tolyl- γ -oxo-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., Einw. von $\text{CH}_3\text{.MgJ}$ 1 584.

cis- β -[Äthoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Äthyl-cumarinsäure), Darst. aus Cumarin; photochem. Umwandl. u. Rückbild. aus *O*-Äthyl-cumarsäure; Amid 1 645. — Methylester, B., E., Verseif. 1 653.

trans- β -[Äthoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Äthyl-cumarsäure), Darst. aus Cumarsäure, E., photochem. Umwandl. in u. Rückbild. aus *O*-Äthyl-cumarinsäure; Amid 1 645.

C₁₁H₁₃N Dimethyl-2.6-[chinolin-dihydrid-1.2] (Dihydro-*p*-toluchinaldin), Chem. Natur d. »« von Döbner 2 2107.

dimol. Dimethyl-2.6-[chinolin-dihydrid-?], B., E., A., Salze, Oxydat., Bromier. 2 2112.

dimol. Dimethyl-2.8-(chinolin-dihydrid-?), B., E., A., Molgew., Oxydat., Bromier. 2 2111.

- C₁₁H₁₄O** α -Phenyl- δ -amylenalkohol (γ -Butenyl-phenyl-carbinol), B., E., A. 3 3705.
 Äthoxy-1-[inden-dihydrid-1.2] (Äthyl-hydrindyl-1-äther), B., E., A., Oxydat. 2 1446.
tert-Butyl-phenyl-keton (Pivalophenon), Verlauf d. Beckmannschen Umlager. beim —; Überf. in d. Chlorid u. Umsetz. mit Ag-Azid; Umlager. d. Oxims 2 1202.
- C₁₁H₁₄O₂** Allyl-1-dimethoxy-3.4-benzol (Eugenol-methyläther), Vork. im äther. Öl aus *Xanthoxylum (Evodia) aubertia* Cord., E., Oxydat., Bromier. 3 2887.
 Propenyl-1-dimethoxy-3.4-benzol (*i*-Eugenol-methyläther), Verh. geg. Na + Alkohol 2 2135.
 α -Methyl- α -*p*-tolyl-propionsäure, B., E., A., Sr-Salz, Amid, Oxydat. 2 1222.
 δ -Phenyl-*n*-valeriansäure, Darst. aus Methyl- $[\delta$ -phenyl-*n*-butyl]-keton, E., A., Methylester 2 2595; vgl. auch 3 2942.
- C₁₁H₁₄O₃** β -Phenyl- β -äthoxy-propionsäure, B., E., A., Methylester 2 1434.
 α -Methyl- γ -phenoxy-*n*-buttersäure, B., E., A., Ag-Salz 3 3706.
- C₁₁H₁₄O₄** Methyl-[trimethoxy-2.3.4-phenyl]-keton (Aceto-4-pyrogallol-trimethyläther), B., E., A., Bromier. 2 1551.
- C₁₁H₁₄O₈** Dimethyl-2.2-äthyl-1-dioxo-4.5-*cyclo*-pentan-dicarbon-säure-1.3 (Äthyl-diketo-apocampfersäure). — Dimethylester, B., E., A., Redukt. 1 859.
- C₁₁H₁₄O₈** [Triacetyl-*l*-arabonsäure]-lacton, B., E., A., Rk. mit Alkylmagnesiumverb. 3 3543, 3548.
- C₁₁H₁₄N₄** *tert*-Butyl-1-phenyl-5-tetrazol-1.2.3.4, B., E., A., Spalt. 2 1202.
- C₁₁H₁₄Cl₂** β , β -Dimethyl- α -phenyl- α , α -dichlor-propan (Pivalophenon-dichlorid), B., E., A., Einw. von Ag-Azid 2 1202.
- C₁₁H₁₅Cl** β -*p*-Tolyl- β -chlor-*n*-butan, B., E., Verh. geg. Mg, Einw. von methylalkoh. KOH 2 1219.
 α -Phenyl-*s*-chlor-*n*-pentan, Darst. aus Benzoesäure-[(*s*-phenyl-*n*-amyl)-amid] 2 1468.
- C₁₁H₁₆O** α -Methyl- α -*p*-tolyl-*n*-propylalkohol, B., E., A., Einw. von HHlg, Dehydratat. 2 1219.
 s -Phenyl-*n*-amylalkohol, B., E., A., Acetat 3 2872.
- C₁₁H₁₆O₃** [*cis*-Dimethyl-2.2-äthyl-1-*cyclo*-pentan-dicarbon-säure-1.3]-anhydrid, B., E., Aufspalt. 1 862.
- C₁₁H₁₆O₄** Dimethyl-2.2-äthyl-1-*cyclo*-penten-3-dicarbon-säure-1.3, B., E., Addit. von HBr u. Überf. in Äthyl-1-apocampfersäure 1 861.
- C₁₁H₁₆O₅** γ -Phenoxy-propan- α , α -dicarbon-säure ([β -Phenoxy-äthyl]-malonsäure). — Diäthylester, Darst., E. 2 1509.
- C₁₁H₁₈O** Tetramethyl-1.2.6.6-[*cyclo*-heptadien-2.4-ol-1], B., E., Dehydratat. 2 2705.
 Tetramethyl-2.5.6.6-[*cyclo*-hepten-3-on-1], B., E., A. zweier stereoisom., dimol. —; Oxime, Semicarbazone, Konstitut. 2 2710.
- C₁₁H₁₈O₂** Ameisensäure-*i*-bornylester, B. aus Camphen, E., Verseif. 2 2012.

- C₁₁H₁₈O₃** Ketocarbonsäure C₁₁H₁₈O₃ (Trimethyl-1.2.2-[β -oxo-*n*-propyl]-3-*cyclo*-butan-carbonsäure-1?), B. aus Caryophyllen-diozonid, E., A., Salze, Ester, Semicarbazon, Oxydat. zu Caryophyllensäure 3 3662.
- C₁₁H₁₈O₄** *cis*-Dimethyl-2.2-äthyl-1-*cyclo*-pentan-dicarbonsäure-1.3 (*cis*- α -Äthyl-apocampfersäure), B., E., A., Anhydrid 1 861.
trans-Dimethyl-2.2-äthyl-1-*cyclo*-pentan-dicarbonsäure-1.3 (*trans*- α -Äthyl-apocampfersäure), B., E. 1 862.
- C₁₁H₁₈O₆** Dimethyl-2.2-äthyl-1-dioxy-4.5-*cyclo*-pentan-dicarbonsäure-1.3, B., E., Einw. von HJ 1 860.
- C₁₁H₁₈Br₂** Tetramethyl-2.3.7.7-[*cyclo*-heptatrien-1.3.5]-bis-hydrobromid, B., E., A. 2 2706.
- C₁₁H₂₀Br₄** β , β -Dimethyl- β , γ , δ , ϵ -tetrabrom-*n*-nonan, B., E., A. 2 1930.
 α , β , κ , λ -Tetrabrom-*n*-undecan, B., E., A. 2 1886.
- C₁₁H₂₂O** α , α , ζ -Trimethyl- ϵ (ζ)-heptylenalkohol (Dimethyl-[ζ -methyl- ϵ (ζ)-heptenyl]-carbinol), B. aus Aceton u. d. Mg-Deriv. d. Pentamethylendibromids, E., A. 2 1928.
 Methyl-*n*-nonyl-keton, Vork. im äther. Öl aus *Tagara xanthoxyloides* 3 3325.
- C₁₁H₂₂(24)O₃** Verb. C₁₁H₂₂(24)O₃, Photochem. B. aus Aceton + Diäthyläther, E., A., Mol.-Gew. 2 1555.
- C₁₁H₂₂N₂** [Bis-(γ -metho-*n*-butyl)-amino]-ameisensäurenitril (Di-*i*-amyl-cyanamid), B., E., A., Verseif. 3 3151.
- C₁₁H₂₂Br₂** β , β -Dimethyl- β , β -dibrom-*n*-nonan, B., E., A., HBr-Ab-spalt. 2 1929.
- C₁₁H₂₄O₂** β , β -Dimethyl- β , β -dioxy-*n*-nonan, B., E., A., Einw. von HBr 2 1929.
- C₁₁H₂₄N₂** Äthyl-[δ -piperidino-*n* butyl]-amin (*N*-Äthyl-*N'*-pentamethylen-putrescin), B., E., A., Salze 2 1257.

11 III

- C₁₁H₇ON** [*i*-Oxazolou-5'-yl-3']-5-trioxo-2.4.6-*cyclo*-hexan-dicarbonsäure-1.3 (?). — Diäthylester, B., E., A. 2 1876, 1880.
- C₁₁H₇OCl** Chlor-2-naphthalin-aldehyd-1, B., E., A., Derivv., Kondensat. mit Essigsäure, Aceton, Methyläthyl-keton 2 2095, 2100.
- C₁₁H₇O₂Cl** Oxy-1-chlor-4-naphthalin-aldehyd-2, B., E., A., Oxim, Phenylhydrazon, Aldazin, Arylimide, Na-Salz 3 3061.
- C₁₁H₇O₂Br** Oxy-1-brom-4-naphthalin-aldehyd-2, B., E., A., Phenylhydrazon, Arylimide 3 3060.
- C₁₁H₇O₃Cl** Oxy-1-chlor-4-naphthalin-carbonsäure-2, B., E., A., CO₂-Abspalt., Einw. von N₂O₃, Verb. mit Chlor-4-naphthochinon-1.2-oxim-2 1 866; B., E., A., Redukt. 3 3061.
- C₁₁H₇O₃Br** Oxy-1-brom-4-naphthalin-carbonsäure-2, B., Verh. geg. Diazoverbb., Redukt. 3 3060.
- C₁₁H₇O₄N** β -[Methylendioxy-3.4-phenyl]- α -cyan-äthylen- α -carbonsäure, Darst., E.; A. d. Äthylesters 1 274.
- C₁₁H₈ON₂** Methyl-1-cyan-4-oxo-2-[chinolin-dihydrid-1.2], B. aus Cyan-4-chinolin-jodmethylat 2 2061; Verlauf d. Oxydat. d. Methyl-1-cyan-4-[chinolin-dihydrids-1.4] zu — 2 2672.

- C₁₁H₈O₄N₂** Phenyl-1-pyrazol-dicarbonssäure-3,5, B. aus Phenyl-1-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl]-3- α -furyl-5-[pyrazol-dihydrid-4,5] 2 2702.
- C₁₁H₈O₆S** Oxy-1-naphthalin-carbonsäure-2-sulfonsäure-4, Redukt. 3 3059.
- C₁₁H₈O₂N** Benzol-dicarbonssäure-1,2-[(α -metho-vinyl)-imid] (β -Phthalimido- α -propylen), B., E., A., Dibromid 3 3085.
Benzol-dicarbonssäure-1,2-[propenyl-imid] (α -Phthalimido- α -propylen), B. aus α -Phthalimido-*n*-butyrylchlorid, E., Dibromid 2 1912.
Benzol-dicarbonssäure-1,2-[*cyclo*-propyl-imid] (Phthalimido-*cyclo*-propan), B., E., A. 2 1913; Bromier. 3 3090.
- C₁₁H₉O₃N** Methoxy-8-[methylen-dioxy]-6,7-*i*-chinolin (Tarkonin), Einw. von Alkylmagnesiumsalzen auf d. Jodmethylat 2 2353.
[Acetyl-oxy]-3-indol-aldehyd-2, B., E., A. 3 3105.
 β -[Methoxy-4-phenyl]- α -cyan-äthylen- α -carbonsäure, Darst., E. 1 274.
Amino-4-oxy-1-naphthalin-carbonsäure-2, Verh. geg. Na-Amalgam 3 3059.
Phthalsäure-[β -oxo-*n*-propyl]-imid (Phthalimido-aceton), Bromier. 2 1906.
- C₁₁H₉O₃Cl** Methyl-3-methoxy-6-cumaron-[carbonsäure-2-chlorid], B., E., A., Rk. mit Phenoläthern 3 3222.
- C₁₁H₉O₄N** β -[Oxy-4-methoxy-3-phenyl]- α -cyan-äthylen- α -carbonsäure, Darst., E., A., Äthylester 1 275.
Indol-carbonsäure-2-essigsäure-3. — Diäthylester, B., E., A. 2 1572.
Benzol-dicarbonssäure-[β -oxo- γ -oxy-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- α' -oxy-aceton), B., E., A. 2 1907.
- C₁₁H₉O₄N₃** Methyl-3-[*o*-carboxy-benzolazo]-4-oxy-5-*i*-oxazol, B., E., A. 1 248; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 479.
- C₁₁H₉O₅N** α -[*o*-Carboxy-benzoyl]-amino]-äthylen- α -carbonsäure, B., E., A., Salze 3 3089.
- C₁₁H₉O₇N₃** α,β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[*o*-carboxy- γ -nitro-phenyl-hydrazon] ([Nitro-anthranilsäureazo]-acetessigsäure). — Äthylester, B., E., A., Oxim 1 249; Einw. von Phenylhydrazin 1 480.
- C₁₁H₇NBr₄** Dimethyl-2,6-tetrabrom- γ -[chinolin-dihydrid-?], B., E., A. 2 2113.
Dimethyl-2,8-tetrabrom- γ -[chinolin-dihydrid-?], B., E., A. 2 2112.
- C₁₁H₁₀ON₂** Methyl-1-cyan-4-chinoliniumhydroxyd. — Jodid, B. aus Methyl-1-cyan-4-[chinolin-dihydrid-1,4], E., A., Oxydat., Überf. in Cinchoninsäure(jodmethylat) u. Cyan-4-chinolin 2 2059.
Pyrrol-[carbonsäure-2-anilid], B., E., A. 3 3170.
- C₁₁H₁₀OS₂** Phenacyliden-2-[trimethylen-1,3-disulfid] (Äthylenäther d. Phenyl- $[\beta,\beta$ -disulphydryl-vinyl]-ketons), B., E., A., Spalt. 2 1698.
- C₁₁H₁₀O₂N₂** Phenyl-1-oxo-6-[pyridazin-tetrahydrid-1,4,5,6]-carbonsäure-3, B., E., A., Einw. von Alkohol + HCl 2 1572.
[Phenyl-1-oxy-5-pyrazolyl-3]-essigsäure. — Äthylester, Einw. von Nitro-4-benzoldiazoniumchlorid 3 2846.

- C₁₁H₁₀O₃N₄** Methyl-3-[*o*-carboxy-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 479.
 [(Oxy-5-pyrazolyl-3)-oxo-essigsäure]-phenylhydrazon. — Äthylester, B., E., A. 3 2842.
- C₁₁H₁₀O₄N₂** β,γ -Oxido- α -propylen- α -carbonsäure- α -[carbonsäure-phenylhydrazid]. — Äthylester, Erkenn. d. α -O-Äthyl-tetronsäure- α -[carbonsäure-phenylhydrazids] als — 2 1760.
- C₁₁H₁₀O₅N₂** α -Benzolazo- β -oxo-propan- α,γ -dicarbonsäure. — Diäthylester, B., E., A., Einw. von Arylhydrazinen u. Hydrazin 3 2838.
 α,β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[*o*-carboxy-phenylhydrazon] ([Anthraniisäure-azo]-acetessigsäure). — Äthylester, Einw. von NH₂.OH; Nitrier. 1 248.
- C₁₁H₁₀O₇N₄** β -Oximino- α -oxo-*n*-buttersäure- α -[*o*-carboxy- β -nitro-phenylhydrazon] ([Nitro-anthraniisäureazo]-acetessigsäure-oxim). — Äthylester, B., E., A. 1 250.
- C₁₁H₁₀NBr₃** Dimethyl-2,8-tribrom- β -[chinolin-dihydrid- β], B., E., A. 2 2112.
- C₁₁H₁₁ON** Methyl-1-acetyl-2-indol, B., E., A., Pikrat, Phenylhydrazon 1 266.
- C₁₁H₁₁O₂N₃** Methyl-3-[*o*-methyl-benzolazo]-4-oxy-5-*i*-oxazol, B., E., A. 1 246; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 474.
 Methyl-3-[*p*-methyl-benzolazo]-4-oxy-5-*i*-oxazol, B., E., A. 1 247; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 475.
- C₁₁H₁₁O₂Br** δ -Phenyl- $\alpha(\beta)$ -brom- γ -butylen- α -carbonsäure (Cinnamyliden-essigsäure-hydrobromid), B., E., A., HBr-Abspalt, Redukt. d. Methylesters u. Oxydat. 3 2976.
- C₁₁H₁₁O₃N** l - β -[Indolyl-3]- α -oxy-propionsäure (l -Indol-milchsäure), B. bei Einw. von Schimmelpilzen auf l -Tryptophan, E., A. 1 896.
 Methyl-1-chinoliniumhydroxyd-carbonsäure-4 (Cinchoninsäure-methylhydroxyd). — Jodid, B. aus d. Nitril, E., Oxydat. 2 2061.
- C₁₁H₁₁O₄Cl** Verb. C₁₁H₁₁O₄Cl, B. aus *allo*-Chlor-2-zimtsäure u. Essigsäure, E., A., Mol.-Gew. 1 658.
- C₁₁H₁₁O₅N₃** Methyl-1-dinitro-6,8-methoxy-2-[chinolin-dihydrid-1,2], B., E. 1 686.
 [β -Oximino- α -oxo-*n*-buttersäure]- α -[*o*-carboxy-phenylhydrazon] ([Anthraniisäure-azo]-acetessigsäure-oxim). — Äthylester, B., E., A., Überf. in Methyl-3-[*o*-carboxy-benzolazo]-4-oxy-5-*i*-oxazol 1 248.
- C₁₁H₁₂ON₄** Methyl-3-[*o*-methyl-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 474.
 Methyl-3-[*p*-methyl-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 475; B. aus d. Carbonsäure-3¹, E., A. 3 2845.
- C₁₁H₁₂O₂N₂** l - β -[Indolyl-3]- α -amino-propionsäure (l -Tryptophan), Umwandl. in l -Indolyl-milchsäure deb. Schimmelpilze 1 896.
- C₁₁H₁₂O₃N₂** α,β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[methyl-2-phenylhydrazon] (*o*-Toluolazo-acetessigsäure). — Äthylester, Einw. von NH₂.OH 1 246.
 α,β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[methyl-4-phenylhydrazon] (*p*-Toluolazo acetessigsäure). — Äthylester, Einw. von NH₂.OH 1 247.

- C₁₁H₁₂O₃Br₂** β -[Äthoxy-2-phenyl]- α,β -dibrom-propionsäure (*O*-Äthyl-cumarsäure-dibromid), Einw. von Phenol 2 1852.
- C₁₁H₁₂O₃Hg** Anhydro-[β -phenyl- β -äthoxy- α -hydroxymercuri-propionsäure], B., E., A. 1 1051; Überf. in β -Phenyl- β -äthoxy-propionsäure 2 1435.
- C₁₁H₁₂O₄N₂** [α -Oxo-propan- α,γ -dicarbonsäure]-phenylhydrazon, B., E., A., Anhydrier. 2 1571.
- C₁₁H₁₂O₆N₂** Essigsäure-[*n*-propyl-4-dinitro-2,6-phenyl]-ester, B., E., A. 2 2130.
- C₁₁H₁₂O₇N₂** Kohlensäure-methyl-[*n*-propyl-4-dinitro-2,6-phenyl]-ester, B., E., A. 2 2131.
- C₁₁H₁₃ON** Äthyl-1-oxy-2-[chinolin-dihydrid-1,2] (Äthylamino-2-zimtaldehyd) (?), Einw. von Phenylhydrazin u. Hydroxylamin 1 689. Äthyl-1-chinoliniumhydroxyd (Chinolin-äthylhydroxyd). — Jodid, Einw. von methylalkoh. KOH, Umwandl. in Erythro- u. Xanthopocyanin 1 694.
- Dimethyl-1,2-chinoliniumhydroxyd (Chinaldin-methylhydroxyd). — Jodid, Verh. geg. Ag₂O u. Alkalien, Rk. d. Prod. mit Benzoylchlorid u. Rückbild. aus d. Methyl-1-[benzoyl-methylen]-2-[chinolin-dihydrid-1,2] 2 1419.
- Dimethyl-1,4-chinoliniumhydroxyd (Lepidin-methylhydroxyd). — Jodid, Verh. geg. Alkalien 2 1420.
- α -Methyl- γ -phenoxy-butyronitril, B., E., A., Verseif. 3 3706.
- β -Methyl- α -propylen- α -[carbonsäure-anilid], B., E., A. 2 1636.
- C₁₁H₁₃ON₃** Dimethyl-2,5-[acetyl-amino]-6-benzimidazol, B., E., A. 3 3003.
- C₁₁H₁₃O₂N** *cis*- β -[Äthoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*O*-Äthyl-cumarsäure-amid), B., E., A., photochem. Verh. 1 649.
- trans*- β -[Äthoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*O*-Äthyl-cumarsäure-amid), B., E., A., photochem. Verh. 1 649.
- C₁₁H₁₃O₂N₃** [Methyl-4-oxo-1-oxy-7-(inden-dihydrid-1,2)]-semicarbazon, B., E., A. 3 3696.
- C₁₁H₁₃O₂Br** [α -Brom-*n*-buttersäure]-*p*-tolylester, B., E., A., Überf. in Dimethyl-3,4-oxy-7-hydrindon-1 3 3698.
- β -Brom-propan- β -[carbonsäure-*p*-tolylester] (α -Brom-*i*-buttersäure-*p*-tolylester), B., E., A., Überf. in Dimethyl-2,4-oxy-7-hydrindon-1 3 3697.
- C₁₁H₁₃O₃N** Methyl-2-methylendioxy-6,7-[*i*-chinoliniumhydroxyd-dihydrid-3,4] (Hydrastinin), Einw. von Alkylmagnesiumverbb. 2 2356.
- C₁₁H₁₃O₃N₃** [Methyl-2(3)-aldehydo-4-phenyl]-essigsäure-semicarbazon, B., E., A., Äthylester 1 592, 596.
- C₁₁H₁₃O₄N₃** Methyl-1-bis-[acetyl-amino]-2,4-nitro-5-benzol, Darst., E., Redukt. 3 3004.
- Methyl-1-bis-[acetyl-amino]-3,4-nitro-6-benzol, B., Redukt. 3 3004.
- C₁₁H₁₃O₄Br** [Trimethoxy-2,3,4-phenyl]-[brom-methyl]-keton(?), B., E., A., Verh. geg. K-Acetat 2 1551.

- C₁₁H₁₃O₅N** [Dimethoxy-2.5-(acetyl-oxy-4)-anilino]-ameisensäure.
— Äthylester, B., E., A. 2 2297.
- C₁₁H₁₃O₇N** [Dimethoxy-2.5-(carboxy-methoxy)-4-anilino]-ameisensäure. — Äthylester, B., E., A. 2 2297.
- C₁₁H₁₄ON₂** Diacetyl-[methyl-phenyl-hydrazon], B., E., A., Kondensat. mit Oxalester, Überf. in Methyl-1-acetyl-2-indol 1 264; Einw. von R.MgHlg; Verwend. zur Synth. von Ketolen 1 403; Kondensat. mit Benzaldehyd 1 885.
- C₁₁H₁₄O₂N₂** Methyl-1-bis-[acetyl-amino]-2.4-benzol (*N,N'*-Diacetyl-*m*-toluylendiamin), Nitrier. 3 3004.
Methyl-1-bis-[acetyl-amino]-3.4-benzol (*N,N'*-Diacetyl-*o*-toluylendiamin), B., E., Nitrier. 3 3004.
- C₁₁H₁₄O₄Hg** β -Phenyl- β -äthoxy- α -hydroxymercuri-propionsäure, B., E., A. von Derivv. 1 1050.
- C₁₁H₁₅ON** [*tert.*-Butyl-phenyl-keton]-oxim (Pivalophenon-oxim), Umlager. mit PCl₅ u. Eisessig + HCl 2 1204.
[α -Methyl- α -*p*-tolyl-propionsäure]-amid, B., E. 2 1223.
Benzoessäure-[*tert.*-butyl-amid], B., E., A., Einw. von PCl₅ 2 1205.
[α , α -Dimethyl-propionsäure]-anilid (Pivalinsäure-anilid), B., E., A., Verseif. 2 1206.
- C₁₁H₁₅ON₃** [Äthyl-*p*-tolyl-keton]-semicarbazon (?), B., E. 2 1224.
- C₁₁H₁₅O₂N** β -Methyl- α -anilino-*n*-buttersäure. — Äthylester, Mercurier. 2 1310.
- C₁₁H₁₅O₂N₃** Methyl-1-amino-2-bis-[acetyl-amino]-4.5-benzol, B., E., A., Acetylier. 3 3004.
Methyl-1-amino-3-bis-[acetyl-amino]-4.6-benzol, B., E., A., Diazotier., Überf. in Dimethyl-2 5-[acetyl-amino]-6-benzimidazol, Acetylier. 3 3004.
- C₁₁H₁₅O₄N** [Nitro-2-phenyl]-diäthoxy-methan ([Nitro-2-benzaldehyd-diäthylacetal], B. aus Nitro-2-benzalchlorid 2 1215; Einw. von NaOCH₃ 2 1970.
[Nitro-3-phenyl]-diäthoxy-methan (Nitro-3-benzaldehyd-diäthylacetal), B. aus Nitro-3-benzalchlorid 2 1214.
- C₁₁H₁₅O₅N₃** Triäthyl-1.3.7-kaffolid, B., E., A. 2 1517.
- C₁₁H₁₇ON₃** *l*-[(Metho-vinyl)-4-*cyclo*-hexen-1-aldehyd-1]-semicarbazon (*l*-Perillualdehyd-semicarbazon), B., E. 1 53.
[Dimethyl-6.6-*bicyclo*-[1.1.3]-hepten-2-aldehyd-2]-semicarbazon (*d*-Myrtenal-semicarbazon), B., E. 1 817.
- C₁₁H₁₇O₇N₃** Di-*n*-propylketon- α , α' -dicarbonsäure- α -[carbonsäure-semicarbazid]. — Diäthylester, B., E., A. 1 522, 528.
- C₁₁H₁₉ON** Trimethyl-[*cyclo*-octatrien-1.3.5-yl-1]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 3 3438.
Tetramethyl-2.5.6.6-[*cyclo*-hepten-3-on-1]-oxim, B., E., A. zweier stereoisom. — 2 2711.
- C₁₁H₁₉ON₃** [Methyl-3-*i*-propyl-4-(*cyclo*-hexen-2-on-1)]-semicarbazon, B., E., A. zweier Modifikatt. 1 466.
- C₁₁H₂₁ON** Trimethyl-[*cyclo*-octadien-2.4-yl-1]-ammoniumhydroxyd (α -des-Dimethylgranatenin-methylhydroxyd). — Jodid, B., E., A., Spalt. 3 3425, 3438.

C₁₁H₂₁ON₃ [Trimethyl-1.2.2-(β -oxo-*n*-propyl)-3-*cyclo*-butan]-semi-carbazou (?), B., E., A. 3 3671.

C₁₁H₂₃ON Ameisensäure-[di-(γ -metho-*n*-butyl)-amid] Spektrochem. Verh. 3 3200.

C₁₁H₂₃O₂N [Di-(γ -metho-*n*-butyl)-amino]-ameisensäure. — Äthylester, Spektrochem. Verh. 3 3201.

11 IV

C₁₁H₅O₃NBr₄ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[β -oxo- $\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -tetrabrom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- $\alpha,\gamma,\gamma,\gamma$ -tetrabrom-aceton), B., E., A., Spalt. 2 1911.

C₁₁H₆O₃NBr₃ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[tribrom-(metho-vinyl)]-imid (β -Phthalimido- $\alpha,\alpha,\gamma(\alpha,\gamma,\gamma)$ -tribrom- α -propylen), B., E., A., Spalt., Überf. in α -[*o*-Carboxybenzoyl-amino]-äthylen- α -carbonsäure 3 3088.

Benzol-dicarbonsäure-1.2-[tribrom-*cyclo*-propyl]-imid (α -Phthalimido-?-tribrom-*cyclo*-propan), B., E., A. 3 3090.

C₁₁H₆O₃NBr₃ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[β -oxo- α,γ,γ -tribrom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- α,γ,γ -tribrom-aceton), B., E., A., Bromier., Spalt. 2 1910.

C₁₁H₇O₂NBr₂ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[dibrom-(metho-vinyl)]-imid (β -Phthalimido-?-dibrom- α -propylen), B., E., A. 3 3087.

C₁₁H₇O₃NBr₂ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[β -oxo- α,γ -dibrom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- α,γ -dibrom-aceton), B., E., A., Spalt. 2 1908.

C₁₁H₈O₂NCl Oxy-1-chlor-4-naphthalin-[aldehyd-2-oxim], B., E., A. 3 3061.

C₁₁H₈O₂NBr Benzol-dicarbonsäure-1.2-[brom-(metho-vinyl)]-imid (β -Phthalimido- $\alpha(\gamma)$ -brom- α -propylen), B., E., A. d. beid. Isomer. 3 3086.

C₁₁H₈O₃NBr Benzol-dicarbonsäure-1.2-[β -oxo- γ -brom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- γ -brom-aceton), B., E., A., Kondensat. mit Phthalimid, Einw. von Na-Acetat, Spalt., Bromier. 2 1906.

C₁₁H₈O₂NBr₂ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[α,β -dibrom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- α,β -dibrom-propan), Erkenn. d. »« von Hildesheimer als α,γ -Dibromverb.; B., E., A., Spalt. d. wirkl. — 2 1905, 1912.

Benzol-dicarbonsäure-1.2-[α,γ -dibrom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- α,γ -dibrom-propan), Erkenn. d. Phthalsäure-[α,β -dibrom-propyl]-imids von Hildesheimer als — 2 1905.

Benzol-dicarbonsäure-1.2-[β,γ -dibrom-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- β,γ -dibrom-propan), Verh. geg. sd. Wasser 2 1907 Anm.

Benzol-dicarbonsäure-1.2-[α -metho- α,β -dibrom-äthyl]-imid (β -Phthalimido- α,β -dibrom-propan), B., E., A., Zers. 3 3085.

C₁₁H₈O₅N₃S Essigsäure-[nitro-3-(acetyl-oxy)-4-rhodan-6-anilid], B., E., A. 3 3647.

C₁₁H₁₀O₂NJ Benzol-dicarbonsäure-1.2-[γ -jod-*n*-propyl]-imid (α -Phthalimido- γ -jod-propan), Rk. mit Na-Benzol-sulfinat 3 3631.

- C₁₁H₁₀O₃N₂S** Essigsäure-[(acetyl-oxy)-4-rhodan-2-anilid], B., E., A. 3 3641.
- C₁₁H₁₁O₂NS** Methyl- $[\beta$ -phthalimido-äthyl]-sulfid, B., E., Verseif. 3 3632.
- C₁₁H₁₁O₃N₃S** Bis-[acetyl-amino]-2,4-rhodan-5-phenol, B., E., A., Acetylier. 3 3647.
- Bis-[acetyl-amino]-2,5-oxy-6-benzthiazol, B., E., A., Einw. von Dimethylsulfat 3 3646.
- C₁₁H₁₁O₃BrS** [Thiol-essigsäure]-[methyl-3-(acetyl-oxy)-4-brom-5-phenyl]-ester, B., E., A. 1 189.
- C₁₁H₁₂ONBr** β -Methyl- α -brom- α -propylen- α -[carbonsäure-anilid], B., E., A. 2 1636.
- C₁₁H₁₃O₃NHg₂** Anhydro- $[\beta$ -methyl- α -(bis-hydroxymercuri-?-anilino)- n -buttersäure], B., E., A. 2 1311.
- C₁₁H₁₄O₄NCl** Trimethyl-1,2,6-[chlor-methyl]-4-[pyridin-dihydrid-1,4]-dicarbonsäure-3,5. — Diäthylester, B., E., A. 1 493.
- C₁₁H₁₅O₄NHg₂** β -Methyl- α -[bis-hydroxymercuri-?-anilino]- n -buttersäure, B., E., A. von Derivv. 2 1310.

C₁₂-Gruppe.

- C₁₂H₁₀** Acenaphthen, Carboxylier. mit Oxalylchlorid 1 207; Überf. in —chinon; Einw. von N₂O₃ 2 1749; II. Vergl. mit d. Naphthalin; Beziffer., Nitrier.; cycl. Derivv. d. Diamino-4,5- u. -5,6- — 3 2852.
- Diphenyl, Einw. von Oxalylchlorid 1 856; Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid; Bromier. 1 1075, 1087 Anm.; Kondensat. von —-Derivv. mit Phthalsäureanhydrid 1 1091; —-Derivv. d. Äthans u. Äthylens 1 1180; B. bei Einw. von C₆H₅.MgBr auf (C₆H₅)₃Te.Cl 2 2288; —-Derivv. u. Verss. zu ihr. Umwandl. in Pyren 2 2298; Rk. mit Dicyan 2 2463.
- C₁₂H₁₈** α -Phenyl- n -hexan, Synth. in d. $[\omega$ -Phenyl- n -hexan]-Reihe 3 2873.
- C₁₂H₂₄** Tetramethyl-1,1,3,3-diäthyl-2,4-cyclo-butan, B., E., A., Molgew. 3 3286.
- Dodekanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2982.

12 II

- C₁₂H₈O₂** [Acenaphthen-chinon-1,2], Vergl. mit [Aceanthren-chinon-1,2]; Kondensat. mit Amino-2-äthoxy-4-diphenylamin 1 852; neue Bild.-Weise aus Acenaphthen (+ N₂O₃); Existenz zweier isom. —oxime 2 1749.
- C₁₂H₈O₁₁** Lactonsäure C₁₂H₈O₁₁. — Triäthylester, B. aus Malonester, E., A., Überf. in Phloroglucin, Konstitut. 2 1875, 1884.
- C₁₂H₈O₄** Bergapten, Vork. im äther. Öl aus *Fagara xanthoxylodes*, Beziehh. zum Xanthotoxin, Umwandl. in Phloroglucin, pharmakolog. Wirk. 3 3326.
- Methoxy-9-[cumaron-cumarin-4':5',6':7] (Xanthotoxin), Vork., E., A., Wirk. als Fischgift, Beziehh. zum Bergapten, Nitrier., Methylier., Überf. in Pyrogallol- o -carbonsäure 3 3325.
- dimol. Dioxo-5,6-cyclo-hexadien-1,3 [*dimol. o*-Benzochinon], B., E., A. 2 2187.
- C₁₂H₈N₂** Phenazin, Pyrochem. B. aus [Oxy-3'-indazolyl-2']-2-benzoesäure 2 1974; B. bei Einw. von BaO u. Ba(OH)₂ auf Nitrobenzol, E., A., Pikrat, Synth., Verbb. mit Hydrochinon, Resorcin u. Brenzcatechin 2 2402, 2406.

$C_{12}H_8Br_2$ Dibrom-4,4'-diphenyl, Darst., Verb. geg. Mg 1, 1087 Anm.
 $C_{12}H_8S_2$ Diphenylendisulfid-1:1',2:2' (Thianthren), Isom. Disulfoxyde d. —; Einw. von HNO_3 u. Cl; Rückbild. aus d. Disulfoxyden 1 756; Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 2 1233.

Diphenylendisulfid-4,4', Einw. von Chlor 1 770.

$C_{12}H_9N$ Diphenylen-2,2'-imid (Carbazol), Verss. zur Darst. von —-mercaptanen; Sulfurier. u. Rückbild. aus d. Sulfonsäuren; B. aus Phenyl-1-benzolazimid-sulfonsäure-5 u. bei Einw. von SO_2 auf —-diazoniumsalze-3 1 234; Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 2 1249.

$C_{12}H_{10}O_2$ Dioxy-4,4'-diphenyl (Diphenol), Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 1 1092.

$C_{12}H_{10}O_4$ Tetraoxy-2,4,2',4'-diphenyl (*o*-Diresorcin), Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 1 1093, 1102.

Tetraoxy-3,5,3',5'-diphenyl (*m*-Diresorcin), Phthaleine d. —; Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid; Schmp.: Rk. mit H_2SO_4 + Acetanhydrid; Kuppel. mit Diazoniumsalzen 2 2678.

Benzo-chinhydron, Konstitut. d. — u. sein. Derivv. (Bemerkk. geg. M. M. Richter) 2 1503; Erklär. d. Bild. von — bei d. Einw. von HCl auf Benzochinon-1,4 2 1700; Vergl. d. Alloxantins mit — 2 2155.

δ -Phenyl- α , γ -butadien- α , α -dicarbonsäure (Cinnamyliden-malonsäure), Spektrochem. Verh. 1 961. — Dimethylester, Addit. von HBr 3 2975.

$C_{12}H_{10}N_2$ Amino-3-carbazol, Darst., Diazotier. 1 235.

Azobenzol, Verteil.-Satz d. Auxochrome bei Methoxyderivv. d. — 2 2386;

B. bei Einw. von BaO auf Nitrobenzol 2 2402; spektrochem. Verh. 3 2823.

Diphenochinon-4,4'-diimid, Verb. mit Benzidin 3 3467.

$C_{12}H_{10}N_4$ Diamino-2,3-phenazin, B. aus *o*-Phenylendiamin u. Jod 3 3469.

$C_{12}H_{10}S$ Diphenylsulfid, Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 2 1236 Anm.

$C_{12}H_{10}S_2$ Diphenyldisulfid, Einw. von Brom 1 771.

$C_{12}H_{10}Hg$ Diphenylquecksilber, Rk. mit [Methyl-3-methoxy-6- u. Methyl-2-methoxy-5-phenyl]-jodidechlorid 2 1709; Einw. von $SbCl_3$ 2 2317.

$C_{12}H_{10}Te$ Diphenyltellurid, Rk. mit $CH_3.MgJ$; B. aus Triphenyl-telluriumchlorid + $C_6H_5.MgBr$ 2 2287.

$C_{12}H_{11}N$ Amino-5-acenaphthen, Darst.; Diazotier. u. Kuppel. mit β -Naphthol; Acetylier. u. Nitrier. 3 2855.

Amino-4-diphenyl (Phenyl-4-anilin), Küpenfarbstoff aus — u. α -Naphthochinon 2 1649.

Diphenylamin, Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen: mol. Oberflächen-Energie 3 3624.

$C_{12}H_{11}N_3$ Benzochinon-1,4-imid-1-[*p*-amino-phenylimid]-4 (Phenylenblau, Phenyl-indamin), Darst., Einw. von $NaHSO_3$ 3 3176.

$C_{12}H_{12}O$ Methyl-[δ -phenyl- α , γ -butadienyl]-keton (Cinnamyliden-aceton), Redukt. 2 2594; Kondensat.: mit *p*-Anisaldehyd 2 2693; mit Furfuröl 2 2701.

$C_{12}H_{12}O_2$ β -Phenyl-äthylen- α -[carbonsäure-allylester] (Zimtsäure-allylester), Polymerisat. 1 841; Einw. von Hg -Acetat + Methylalkohol 1 1055.

polym. Zimtsäure-allylester, B., E., A. 1 845.

- C₁₂H₁₂O₃** Methylendioxy-2.3-[benzo-suberanon-5], B., E., A. d. Semicarbazons **3** 2945.
- C₁₂H₁₂O₄** δ -Phenyl- γ -butylen- α, α -dicarbonsäure (α, β -Dihydrocinnamyliden-malonsäure). — Dimethylester, B., E., A., Oxydat. **3** 2976.
- C₁₂H₁₂O₆** α -Phenyl-propan- α, β, γ -tricarbonsäure (α -Phenyl-tricarballysäure), Eigg.; mögl. Ident. d. — von Stobbe-Fischer u. Hecht **1** 903.
- C₁₂H₁₂N₂** Diamino-4.5-acenaphthen, B., E., A., Kondensat. mit Phenanthrenchinon, Diacetyl **3** 2858.
 Diamino-5.6-acenaphthen, B., E., A., Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid, Ameisensäure u. CS₂ **3** 2860.
 Diamino-4.4'-diphenyl (Benzidin), Nachweis von Blut mit — **1** 24; stark gefärbt. *holo*- u. *meri*-chinoide Imoniumsalze d. — u. ihre Benutz. zur Bestimm. d. Wirk.-Wert. von Oxydat.-Mitteln; Einw. von Halogenen **1** 626; Bemerkk. hierzu **1** 959; Entgegn. **2** 1674; Verss. zur Darst. *diquart*. — basen u. Spalt. in d. opt. Antipoden **1** 1058; Konstitut. d. chinhydron-artig. Derivv. **2** 1504; Küpenfarbstoffe aus — u. *p*-Benzo- bzw. α -Naphthochinon **2** 1648; Thermochem. üb. Diazotier., B. d. *n*-Diazotate u. Kuppel. mit β -Naphthol **2** 2440; Einw. von Jod; Verb. mit Diphenochinon-4.4'-diimid **3** 3467.
- C₁₂H₁₄O** *i*-Propyl-cinnamenyl-ke-ton, Kondensat. mit Benzoyl-essigester **1** 972.
- C₁₂H₁₄O₂** γ -*p*-Tolyl- β -butylen- α -carbonsäure, B., E., A., Umwandl. in γ -Methyl- γ -*p*-tolyl- γ -butyrolacton **1** 584.
 [γ -Methyl- γ -*p*-tolyl- γ -oxy-*n*-buttersäure]-lacton, B., E., A., Aufspalt., Redukt. **1** 584, 587.
- C₁₂H₁₄O₃** *cis*- β -[*n*-Propyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Propyl-cumarinsäure), Darst. aus Cumarin, E., A., Redukt., photochem. Umwandl. in u. Rückbild. aus *O*-Propyl-cumarsäure; Amid **1** 647.
trans- β -[*n*-Propyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Propyl-cumarsäure), Darst. aus Cumarsäure-methylester, E., A., Redukt., photochem. Umwandl. u. Rückbild. aus *O*-Propyl-cumarinsäure; Amid **1** 646.
- C₁₂H₁₄O₄** δ -[Methylendioxy-3.4-phenyl]-*n*-valeriansäure (Tetrahydro-piperinsäure, Piperhydronsäure), Darst. aus Piperin, E., A., Methylester, Chlorid, Amid **3** 2944.
 [γ -Metho-*n*-butyryl]-oxy]-2-benzoessäure (*O*-*i*-Valeryl-salicylsäure), B., E., A. **3** 3311.
- C₁₂H₁₄O₈** $\beta, \delta, \eta, \iota$ -Tetraoxo-*n*-decan- γ, θ -dicarbonsäure (Succinylbis-acetessigsäure). — Diäthylester, B., E. **2** 2426.
- C₁₂H₁₄N₄** Verb. von Benzochinon-1.4-diimid mit Diamino-1.4-benzol (*N*-Benzo-chinhydron), B., E., A. d. Bis-hydrojodid-perjodids, Derivv. **3** 3466.
- C₁₂H₁₅N** α -Phenyl- ϵ -cyan-*n*-pentan (ϵ -Phenyl-*n*-capronitril), B., E., A., Verseif. **3** 2873.
- C₁₂H₁₆O** Methyl- $[\delta$ -phenyl-*n*-butyl]-ke-ton, B., E., A., Oxim **2** 2594.

- C₁₂H₁₆O₂** α -Methyl- α -*p*-tolyl-*n*-buttersäure, B., E., A., Oxydat., Unterscheid. von d. Curcumasäure 2 1218, 1224.
γ-*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure, B., E., A., Unterscheid. von d. Curcumasäure; *p*-Toluidid; Oxydat. 1 585.
 ϵ -Phenyl-*n*-pentan- α -carbonsäure (*r*-Phenyl-*n*-capronsäure), B., E., A., Ag-Salz, Äthylester u. Redukt. dess. 3 2873.
 Curcumasäure, Verss. zur Synth.; Verschiedenh. von γ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure; *p*-Toluidid 1 584: Verss. zur Synth.; Nicht-Ident. mit d. α -Methyl- α -*p*-tolyl-*n*-buttersäure 2 1218.
- C₁₂H₁₆O₃** Propenyl-1-trimethoxy-2.4.5-benzol (Asaron), Verh. geg. Na + Alkohol 2 2135.
 Methyl-[diäthoxy-2.4-phenyl]-keton (Resacetophenon-diäthyläther), Kondensat. mit Salicylaldehyd u. Oxy-2-brom-5-benzaldehyd 3 3218.
 β -Phenyl- β -[*n*-propyl-oxy]-propionsäure, B., E., A. 2 1435.
 β -Phenyl- β -[*i*-propyl-oxy]-propionsäure, B., E., A. 2 1436.
 β -[(*n*-Propyl-oxy)-2-phenyl]-propionsäure (*O*-Propyl-melilotsäure), B. aus *O*-Propyl-cumar- u. -cumarinsäure, E., A. 1 647.
 γ -*p*-Tolyl- γ -oxy-*n*-valeriansäure, B., E.; Lacton u. Redukt. dess. 1 585.
- C₁₂H₁₇N** Methyl-2-phenyl-1-piperidin, B., E., A., Pikrat, Jodmethylat 1 1045.
- C₁₂H₁₇Cl** α -Phenyl- ζ -chlor-*n*-hexan, B., E., A., Einw. von NaJ 3 2875.
- C₁₂H₁₇Br** α -Phenyl- ζ -brom-*n*-hexan, B., E., A. 3 2877.
- C₁₂H₁₇J** α -Phenyl- ζ -jod-*n*-hexan, B., E., A., Rk. mit KCN 3 2876.
- C₁₂H₁₈O** ζ -Phenyl-*n*-hexylalkohol, B., E., A., Acetat, Einw. von HCl u. HBr 3 2876.
 Methyl-[α -methyl- α -*p*-tolyl-*n*-propyl]-äther, B., E., A. 2 1221.
- C₁₂H₁₈O₂** Äthyl-[α -methyl- β -phenyl- β -oxy-*n*-propyl]-äther(?), Photochem. B. aus Acetophenon + Diäthyläther, E., A. 2 1556.
l-Essigsäure-[(methoviny-4-*cyclo*-hexen-1-yl)-methyl]-ester (*l*-Perrillaalkohol-acetat), B., E., Verseif. 1 54.
enol-Citral-acetat, B., E., A., Verseif., Redukt. 1 992.
- C₁₂H₁₈O₃** *n*-Propyl-1-trimethoxy-2.4.5-benzol, Verh. geg. Na + Alkohol 2 2135.
- C₁₂H₁₈O₁₁** Verb. C₁₂H₁₈O₁₁, Elektrochem. B. aus CO + H₂, CO + CH₄ u. CO₂ + H₂, E., A., Mol.-Gew.. Aufspalt., Dehydratat., Konstitut., Überf. in Glyoxal-osazon u. Glyoxim 1 313.
- C₁₂H₁₉N** [ζ -Phenyl-*n*-hexyl]-amin, B., E., A., Salze, Methylier., Benzoylderiv. 3 2874.
- C₁₂H₂₀O₂** Diketon C₁₂H₂₀O₂, B. aus Caryophyllen-diozonid, E., A., Disemicarbazon, Oxydat. 3 3674.
- C₁₂H₂₀O₁₁** Maltoson, Darst., Einw. von [Brom-4-phenyl]-hydrazin 2 1903.
 Melibioson, Darst., Einw. von [Brom-4-phenyl]-hydrazin 2 1903.
- C₁₂H₂₂O₁₁** Milchzucker (Lactose), Prodd. d. Einw. von Ca(OH)₂; Bemerkk. geg. Nef 1 109.
 Rohrucker (Saccharose), Mikropolarisat. 1 130; B. von Tyrosol bei d. Hefe-Gär. d. — 1 145; Umwandl. von Aminosäuren in Oxyssäuren dch. Schimmelpilze bei Ggw. von — 1 888; Einfl. von Phosphaten auf d. Vergär. d. — 3 2935.

- $C_{12}H_{22}N_2$ Bis-[dimethyl-amino]-5.8-*cyclo-octadien*-1.3, B., E., A., Pt-Salz; Halogenalkylate, Redukt. 3 3426, 3439.
- $C_{12}H_{22}J_2$ Tetramethyl-1.1.3.3-diäthyl-2.4-dijod-2.4-*cyclo-butan*, B., E., A., Redukt. 3 3286.
- $C_{12}H_{23}N_3$ [Äthyl-(δ -piperidino-*n*-butyl)-amino]-ameisensäurenitril (*N*-Äthyl-*N*-cyan-*N'*-pentamethylen-putrescin), B., E., A., Verseif. 2 1257.
- $C_{12}H_{24}O_2$ Tetramethyl-1.1.3.3-diäthyl-2.4-dioxy-2.4-*cyclo-butan*, B., E., A., Einw. von HJ 3 3286.
- Undecan- α -carbonsäure (Laurinsäure), Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
- $C_{12}H_{24}Cl_2$ α , α -Dichlor-*n*-dodekan (Dodecylendichlorid), Synth. aus Decylendijodid, E., A., Umsetz. mit Na-Phenolat 2 1475.
- $C_{12}H_{26}N_2$ *n*-Propyl-[δ -piperidino-*n*-butyl]-amin (*N*-*n*-Propyl-*N'*-pentamethylen-putrescin), B., E., A., Salze 2 1256.
- Bis-[dimethyl-amino]-1.4-*cyclo-octan*, B., E., A. 3 3440.
- $C_{12}H_{28}Pb$ Tetra-*i*-propylblei, B. bei d. Redukt. von Aceton an Ph-Elektroden; Einw. von Brom 1 323.

12 III

- $C_{12}H_6O_4Cl_4$ Tetrachlor-4.5.4'.5'-*o*-benzochinhydron, B., E., A. 2 2191.
- $C_{12}H_7O_2N$ Acenaphthenchinon-oxim No. I, B. aus d. isom. Oxim, Umwandl. in Naphthalimid, E., A. 2 1751.
- (*isom.*) Acenaphthenchinon-oxim No. II, B., E., A., Umwandl. in d. gewöhnl. Oxim u. in Naphthalimid; Verseif. 2 1750.
- Naphthalin-[dicarbonsäure-1.8-imid] (Naphthalimid), B. aus d. isomer. Acenaphthenchinon-oximen 2 1752.
- $C_{12}H_7O_3N_3$ Nitroso-9-nitro-3-carbazol, Redukt. 1 235.
- $C_{12}H_7O_5N_3$ Dinitro-2.4-phenoxazin, B. aus Dinitro-1.3-dichlor-5.6-benzol u. Amino-2-phenol, E., A. 3 3735.
- $C_{12}H_7O_6N$ Nitro-xanthotoxin, B., E., A. 3 3327.
- $C_{12}H_8O_2N_2$ Nitro-3-carbazol, B. aus d. Nitroso-9-Deriv.; Sulfurier. 1 235.
- $C_{12}H_9O_2S_2$ Thianthren-disulfoxyd No. I, Erkenn. d. »Thianthren-sulfons« von Krafft u. Lyons als —; Darst., E., A., Isomerisat. u. Rückbild. aus d. Isomer.; Redukt., Oxydat. 1 759.
- (*i*-)Thianthren-disulfoxyd No. II, Darst. aus Thianthren, E., A., Isomerisat. u. Rückbild. aus d. Isomer., Einw. von HBr, Oxydat. 1 758.
- Thianthren-sulfon-9, B., E. 1 757.
- Thianthren-sulfon von Krafft u. Lyons, Erkenn. als ein Thianthren-disulfoxyd 1 756.
- $C_{12}H_9O_3N_2$ Nitro-1-phenazoxin, Redukt. 3 3006.
- $C_{12}H_9O_4N_2$ Dinitro-5.6-acenaphthen, Darst., Schmp., Redukt. 3 2860.
- $C_{12}H_9O_4S_2$ Thianthren-disulfon, B. aus d. isomer. Disulfoxyden 1 759.
- $C_{12}H_9Cl_2S_2$ Bis-[chlor-thio]-4.4'-diphenyl, B., E. 1 770.
- $C_{12}H_9Br_2S_2$ Di-[brom-4-phenyl]-disulfid, B. aus Diphenyldisulfid + Brom; Erkenn. d. Ottoschen Bromthio-benzols als — 1 771.
- $C_{12}H_9ON_3$ Carbazol-diazoniumhydroxyd-3, Einw. von SO_2 1 234.

- $C_{12}H_9O_2N$ Nitro-5-acenaphthen, Darst., Redukt. **3** 2854.
δ-Phenyl- α -cyan- α,γ -butadien- α -carbonsäure (β -Cinnämenyl- α -cyan-acrylsäure), Darst., E. **1** 274.
- $C_{12}H_9O_3N$ Nitro-4-oxy-5-acenaphthen, B., E., A., Salze, Redukt. **3** 2859.
- $C_{12}H_9O_3N_3$ [Nitro-4'-benzolazo]-4-phenol, B. aus [Oxy-4-phenyl]-ar-sinsäure u. Nitro-4-diazobenzol **3** 3449.
- $C_{12}H_9O_4N$ Oxalsäure-[oxy-3-naphthyl-1]-amid, B., E., A., Äthyl-ester, Amid **2** 1963.
- $C_{12}H_9O_4Cl$ Chlor-benzochinhydrone, Erkenn. d. — von Ling u. Baker als Gemische **2** 1704.
- $C_{12}H_9O_5N$ γ -Phthalimido- β -oxo-*n*-buttersäure. — Äthylester, Verh. geg. Na **1** 71 Anm.
- $C_{12}H_9NS$ Thio-diphenylamin, Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid **2** 1241.
- $C_{12}H_{10}ON_2$ Amino-1-phenazoxin, B., E., A. von Salzen; Acetylderiv. **3** 3006.
 Phenyl-[nitroso-4-phenyl]-amin, Rk. mit Diphenylketen **1** 368, 374.
 Diphenyl-nitrosamin, Verh. geg. Diphenylketen **1** 368, 374; Einw. von R.MgHlg **1** 901.
- $C_{12}H_{10}O_2N_2$ Amino-5-nitro-4-acenaphthen, B., E., A., Redukt. **3** 2857.
 Dioxy-2,4-azobenzol (Benzolazo-resorcin), Darst., E., A. d. *O*-Ben-zoylderiv. **2** 2387.
 Dioxy-4,4'-azobenzol (Azophenol), Homochromoisomerie d. beid. — **2** 2002.
 Oxy-3-benzochinon-1,4-imid-1-[oxy-4'-phenylimid]-4, Auffass. d. Chinonimids $C_{12}H_{10}O_2N_2$ aus Amino-4-phenol als — **1** 620.
 Chinonimid $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (von Willstätter u. Piccard), B. aus Amino-4-phenol, Auffass. als Oxy-3-benzochinon-1,4-imid-1-[oxy-4'-phenylimid]-4 **1** 620.
- $C_{12}H_{10}O_2N_4$ Bis-diazo-4,4'-diphenyl, Thermochem. üb. B. d. Na_2 -Salz. **2** 2441.
 Diphenyl-*bis*-diazoniumhydroxyd-4,4'. — Dichlorid, Thermochem. üb. B., Einw. von NaOH u. Kuppel. mit β -Naphthol **2** 2440.
- $C_{12}H_{10}O_3N_2$ Oxalsäure-amid-[(oxy-3-naphthyl-1)-amid], B., E., A. **2** 1963.
- $C_{12}H_{10}O_5N_2$ Phenyl-1-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4,5]-carbonsäure-3-essigsäure-4, B. von — bzw. der. Diäthylester aus Oxalbernsteinsäure-ester-phenylhydrazon; Acetylier., Anhydrid **2** 1568.
- $C_{12}H_{10}O_5N_4$ [Oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-[phenylhydrazon-carbonsäure-2]. — Äthylester, B., E., A. **3** 2843.
- $C_{12}H_{10}O_7N_2$ α -[Carboxy-2-benzolazo]- β -oxo-propan- α,γ -dicarbon-säure. — Diäthylester, B., E., A., Einw. von Arylhydrazinen u. Hy-drazin **3** 2840.
- $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ Diamino-4,4'-dichlor-3,3'-diphenyl, Kondensat. mit α -Naphthochinon **2** 1655.
- $C_{12}H_{10}N_4Br_4$ Verb. von Dibrom-2,6-benzochinon-1,4-diimid mit Diamino-1,4-dibrom-2,6-benzol (Tetrabrom-2,6,2',6'-*N*-benzo-chinhydrone), B., E. von Salzen **3** 3468.

- C₁₂H₁₀ClSb** Diphenyl-chlor-stibin, B., E., A., Einw. von Na₂CO₃.
Addit. von Cl₂ 2 2317.
- C₁₂H₁₀Cl₃Sb** Diphenyl-antimontrichlorid, B. aus Diphenyl-chlorstibin
+ Cl₂, E., A., Überf. in Diphenyl-stibinsäure 2 2319.
- C₁₂H₁₁ON** Amino-4-oxy-5-acenaphthen, B., E., A. 3 2859.
- C₁₂H₁₁ON₃** Diamino-1.3-phenazoniumhydroxyd, Acetylier. u. Verss.
zur part. Entamidier. 3 3010.
- C₁₂H₁₁O₂N** Essigsäure-[oxy-3-naphthyl-1]-amid. Bromier. 2 1965.
- C₁₂H₁₁O₂N₃** Phenyl-[amino-2-nitro-4-phenyl]-amin, Rk. mit Pikryl-
chlorid 2 2623.
- C₁₂H₁₁O₃Sb** Diphenyl-stibinsäure, B. aus Diphenyl-antimontrichlorid,
E., A. 2 2319.
- C₁₂H₁₁O₃Cl** Dimethyl-3.4-methoxy-6-cumaron-[carbonsäure-2-
chlorid], B., E., A., Rk. mit Phenoläthern 3 3221.
- C₁₂H₁₁O₄N** α -Phthalimido-*n*-buttersäure, Bromier. 2 1905.
 α -Methyl- α -phthalimido-propionsäure, B., E., Chlorid 1 59; An-
hydrid 1 70 Anm.; Einw. von PCl₅ u. PBr₅ bzw. P + Br₂ 3 3085.
- C₁₂H₁₁O₄Br** δ -Phenyl- $\alpha(\beta)$ -brom- γ -butylen- α, α -dicarbonsäure
(Cinnamyliden-malonsäure-hydrobromid). — Dimethylester,
B., E., Redukt. 3 2975.
- C₁₂H₁₁O₅Cl** [Bis-acetyloxy-3.4-phenyl]-[chlor-acetyl]-keton ([Chlor-
aceto]-4-brenzcatechin-diacetat), B., E., Verb. mit Hexamethylen-
tetramin, Umsetz. mit NaJ 2 1548.
- C₁₂H₁₁O₅J** [Bis-acetyloxy-3.4-phenyl]-[jod-methyl]-keton ([Jod-
aceto]-4-brenzcatechin-diacetat), B., E., A., Verb. mit Hexa-
methylen-tetramin 2 1548.
- C₁₂H₁₂OS₂** Phenacyliden-2-[tetramethylen-1.3-disulfid] (Trimethy-
lenäther d. Phenyl-[β, β -disulfhydryl-vinyl]-ketons), B., E., A.,
Spalt. 2 1699.
- C₁₂H₁₂O₂N₂** [Amino-4'-oxy-2'-anilino]-4-phenol, Auffass. d. Oxydat.-
Prod. aus Amino-4-phenol als — 1 620.
Amino-4-[oxy-4'-anilino]-2(3?)-phenol (Amino-2(5?)-dioxy-5(2?)-
4'-diphenylamin) (von Willstätter u. Piccard), Auffass. d. Oxy-
dat.-Prod. aus Amino-4-phenol als [Amino-4'-oxy-2'-anilino]-4-phenol
1 620.
- C₁₂H₁₂O₂Te** Diphenyl-telluroniumdihydroxyd, B. von Salzen d. —
2 2288.
- C₁₂H₁₂O₃N₄** [*p*-Toluolazo-4-oxy-5-pyrazolyl-3]-essigsäure, B., E.,
CO₂-Abspalt. — Äthylester, Darst., E., Verseif. 3 2844.
[Oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-[methyl-2-phenylhydra-
zon]. — Äthylester, B., E., A. 3 2843.
[Oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-[methyl-4-phenylhydra-
zon]. — Äthylester, B., E., A. 3 2843.
- C₁₂H₁₂O₄N₂** α, γ, δ -Trioxo-*n*-pentan- α -carbonsäure- δ -phenylhy-
drazon. — Äthylester, B., E., A. 1 266.
- C₁₂H₁₂O₄Br₂** Dimethyl-1.4-bis-[acetyl-oxy]-2.5-dibrom-3.6-benzol
(Dibrom-*p*-xylohydrochinon-diacetat), B. aus Dimethyl-2.5-tri-
brom-3.4.6-chinitrol-1.2, E., Verseif. 1 181.

- $C_{12}H_{12}O_2N_2$ α -[Methyl-2-benzolazo]- β -oxo-propan- α,γ -dicarbonsäure. -- Diäthylester, B., E., A., Einw. von Arylhydrazinen u. Hydrazin 3 2839.
- α -[Methyl-4-benzolazo]- β -oxo-propan- α,γ -dicarbonsäure. — Diäthylester, B., E., A., Einw. von Arylhydrazinen u. Hydrazin 3 2839.
- $C_{12}H_{12}O_3N_2$ [α -Oxo-propan- α,β,γ -tricarbonsäure]-phenylhydrazon. — Triäthylester, B., E., A., Abspalt. von Alkohol 2 1567.
- $C_{12}H_{12}N_2S_2$ Bis-[amino-2-phenyl]-disulfid, Rk. mit Pikrylchlorid 3 3012; Umwandl. d. Nitro-2-rhodanbenzols in —bis-hydrochlorid, E., A. 3 3639.
- $C_{12}H_{12}N_2As_2$ Diamino-4.4'-arsenobenzol (Arseno-anilin), B., E., A., Oxydat., Diazotier. u. Kuppel. zu Azofarbstoffen, Einw. von Säuren, Salze, biolog. Verb. 2 1262.
- $C_{12}H_{13}O_2N_3$ Methyl-3-[o,p -dimethyl-benzolazo]-4-oxy-5-*i*-oxazol, B., E., A. 1 247; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 476.
- $C_{12}H_{13}O_3Cl$ δ -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-*n*-valerylchlorid, B., E., Einw. von NH_3 , Überf. in Methylenedioxy-3.4-benzosuberemon 3 2944.
- $C_{12}H_{13}O_4N$ Methyl-2-methoxy-8-methylenedioxy-6.7-*i*-chinoliniumhydroxyd (Tarkonin-methylhydroxyd). — Jodid, Einw. von R.MgHg 2 2333.
- [Bis-acetyl-amino]-1-[acetyl-oxy]-2-benzol, B., E., A., Verseif. 2 2500.
- $C_{12}H_{13}O_5N_3$ Methyl-1-dinitro-6.8-äthoxy-2-[chinolin-dihydrid-1.2], B., E. 1 686.
- $C_{12}H_{14}ON_4$ Methyl-8-[o,p -dimethyl-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 476.
- $C_{12}H_{14}OS_2$ *p*-Tolyl-[β,β -bis-(methyl-thio)-vinyl]-keton, B., E., A. 2 1695.
- $C_{12}H_{14}O_3N_2$ α,β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[dimethyl-2.4-phenylhydrazon (*m*-Xylolazo-acetessigsäure). — Äthylester, Einw. von $NH_2.OH$ 1 247.
- $C_{12}H_{14}O_3Hg$ Anhydro-[β -phenyl- β -(*n*-propyl-oxy)- α -hydroxymercuri-propionsäure], B., E., A. 1 1052; Überf. in β -Phenyl- β -(*n*-propyl-oxy)-propionsäure 2 1435.
- Anhydro-[β -phenyl- β -(*i*-propyl-oxy)- α -hydroxymercuri-propionsäure], B., E., A. 1 1053; Überf. in β -Phenyl- β -(*i*-propyl-oxy)-propionsäure 2 1436.
- $C_{12}H_{14}O_5Hg$ β -Phenyl- β -methoxy- α -[acetyloxy-mercuri]-propionsäure. — Äthylester, B., E., A. 1 1055. — Methylester, Einw. von H_2S 2 1433.
- $C_{12}H_{14}O_6N_6$ *dimol*. [Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-carbonsäure-5]-lactimid, Erkenn. als monomolar 2 1523.
- $C_{12}H_{15}ON$ Methyl-2-äthyl-1-chinoliniumhydroxyd (Chinaldin-äthylhydroxyd). — Jodid, Einw. von $NaOH$; Rk. d. Prod. mit Benzoyl- u. [Chlor-4-benzoyl]-chlorid; B. aus d. Äthyl-1-[benzoyl-methylen]-2-[chinolin-dihydrid-1.2] 2 1421.
- Benzoessäure-piperidid (*N*-Benzoyl-piperidin), Darst. von Pentamethylen-dichlorid aus — 2 1469.

- C₁₂H₁₅O₃N** Dimethyl-1.2-methylenedioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (α -Methyl-hydrohydrastinin), B., E., A. von Salzen, Jodmethylat 2 2357.
- cis*- β -[*n*-Propyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*O*-Propyl-cumarinsäure-amid), B., E., A., photochem. Verh. 1 649.
- trans*- β -[*n*-Propyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (*O*-Propyl-cumarsäure-amid), B., E., A., photochem. Verh. 1 649.
- Benzoessäure-[(α , α -dimethyl- β -oxo-*n*-propyl)-amid], B., E., A. 1 64.
- C₁₂H₁₅O₂N₃** [Dimethyl-2.4-oxo-1-oxy-7-(inden-dihydrid-1.2)]-semicarbazon, B., E., A. 3 3698.
- [Dimethyl-3.4-oxo-1-oxy-7-(inden-dihydrid-1.2)]-semicarbazon, B., E., A. 3 3698.
- [Methyl-4-oxo-1-methoxy-7-(inden-dihydrid-1.2)]-semicarbazon, B., E., A. 3 3697.
- C₁₂H₁₅O₃N** Methyl-2-methoxy-8-methylenedioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (Hydro-kotarnin), Absorpt.-Spektrum d. salzsaur. Lsg. 2 1816.
- Essigsäure-[dimethyl-3.4-acetyloxy-6-phenyl]-amid, B., E., A., Verseif. 2 2499.
- δ -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-[*n*-valeriansäure-amid], B., E., A. 3 2945.
- C₁₂H₁₅O₄N** [β -Methylamino-äthyl]-2-methoxy-4-methylenedioxy-5.6-benzaldehyd (Methyl-2-methoxy-8-methylenedioxy-6.7-[dihydro-3.4-*i*-chinoliniumhydroxyd], Neo-kotarnin), Chromoisomerie bei —-Salzen 2 1800.
- [β -Methylamino-äthyl]-2-methoxy-6-methylenedioxy-4.5-benzaldehyd (Methyl-2-methoxy-8-methylenedioxy-6.7-[dihydro-3.4-*i*-chinoliniumhydroxyd], Kotarnin), Farbenreakt. mit Diazosulfanilsäure 1 686; opt. Konstanz d. —-salz-Lsgg.; Chromoisomerie bei —- u. Neo- —-salzen 2 1787, 1789, 1800, 1815; VI. Einw. von Alkylmagnesiumverbb. auf Tarkonin-jodmethylat u. —-salze 2 2353.
- C₁₂H₁₅O₅N** Essigsäure-[dimethoxy-2.5-acetyloxy-4-phenyl]-amid, B., E., A. 2 2295.
- C₁₂H₁₅O₆N** Essigsäure-[dimethoxy-2.5-(carboxy-methoxy)-4-phenyl]-amid, B., E., A. 2 2297.
- C₁₂H₁₅O₁₅N** Verb. C₁₂H₁₅O₁₅N. — Hexaäthylester, B. aus Oxalbernsteinsäureester u. Hydroxylamin, E., A. 2 1570.
- C₁₂H₁₆O₄Hg** β -Phenyl- β -[*n*-propyl-oxy]- α -hydroxymercuri-propionsäure, B., E., A. von Derivv. 1 1051.
- β -Phenyl- β -[*i*-propyl-oxy]- α -hydroxymercuri-propionsäure, B., E., A. von Derivv. 1 1052.
- C₁₂H₁₇ON** Methyl-[\mathit{\delta}-phenyl-*n*-butyl]-keton-oxim, B., E., A., Umlager., Einw. von Brom 2 2595.
- C₁₂H₁₈ON₂** Methyl-[\mathit{\alpha}-metho- α -oxy-äthyl]-keton-[methyl-phenylhydraxon], B., E., A., Spalt. 1 405.
- C₁₂H₁₈O₅N₂** Metasaccharinsäure-phenylhydrazid, B., E., A.; Bemerkk. zu Angaben von Nef 1 109.

- $C_{12}H_{19}ON$ Phenyl- $[\delta$ -dimethylamino-*n*-butyl]-äther, B. aus Trimethyl- $[\delta$ -phenoxy-*n*-butyl]-ammoniumhydroxyd **3** 3701.
- $C_{12}H_{20}O_2N_4$ Azo-[amöiensäure-piperidid], B., E., A. **3** 3020.
- $C_{12}H_{20}O_5N_4$ Trimethyl-1.7.9-[harnsäureglykol-4.5-diäthyläther], Aufspalt., Darst. von Hypokaffein aus —, Umwandl. in Apokaffein **1** 284, 291.
- $C_{12}H_{21}O_3N_3$ [Trimethyl-1.2.2-(β -oxo-*n*-propyl)-3-cyclo-butan-carbonsäure-1]-semicarbazon (?), B., E., A. **3** 3663.
- $C_{12}H_{23}OPb$ Tris- $[\alpha$ -metho-*n*-propyl]-bleihydroxyd. — Chlorid, B., E., A. **1** 337.
- $C_{12}H_{29}ON$ Tetra-*n*-propyl-ammoniumhydroxyd, Molgew. d. Salze in $CHCl_3$ **2** 1778. — Jodid, Spektrochem. Verh. **3** 3292.

12 IV

- $C_{12}H_6O_8N_4S$ Bis-[dinitro-2.4-phenyl]-sulfid, B. aus Dinitro-1.3-chlor-4-benzol u. [Dithiol-phthalsäure]-sulfanhydrid; E., A. **3** 3031.
- $C_{12}H_7ON_3S$ Verb. $C_{12}H_7ON_3S$, B. aus d. Sulfoxyd-diazoniumhydroxyd $C_{12}H_7O_2N_5S$ (aus Diamino-1.3-phenazthioniumhydroxyd u. N_2O_3), E., A., **3** 3015.
- $C_{12}H_7O_2N_5S$ Sulfoxyd-diazoniumhydroxyd $C_{12}H_7O_2N_5S$, B. d. Nitrats aus Diamino-1.3-phenazthioniumhydroxyd; E., A. d. Pt-Salz., Einw. von sd. Wasser auf d. Nitrat; Konstitut. **3** 3015.
- $C_{12}H_7O_3N_2Cl$ Nitro-4-chlor-2-phenoxazin, B., E., A. **3** 3734.
- $C_{12}H_7O_1N_3S$ Dinitro-1.3-phenthiazin, Erkenn. d. Verb. aus Amino-2-thiophenol u. Pikrylchlorid als —; Entgegn. an Möhlau; Darst. aus Bis-[(trinitro-2'.4'.6'-anilino)-2-phenyl]-disulfid; Überf. in Diamino-1.3-phenazthioniumchlorid **3** 3011.
- Dinitro-2.4-phenthiazin (nach Möhlau), B. aus Amino-2-thiophenol + Pikrylchlorid bzw. aus Bis-[(trinitro-2'.4'.6'-anilino)-4-phenyl]-disulfid, Erkenn. als Dinitro-1.3-phenthiazin **3** 3013.
- $C_{12}H_8O_4N_2S_2$ Di-[nitro-2-phenyl]-disulfid, Einw. von Chlor **1** 770.
- $C_{12}H_8O_4N_3Cl$ Phenyl-[dinitro-2.4-chlor-6-phenyl]-amin, B., E., A. **3** 3734.
- Phenyl-[dinitro-2.6-chlor-4-phenyl]-amin, B., E., A. **3** 3733.
- $C_{12}H_8O_6N_2S$ Dinitro-2.2'-diphenylsulfon, B. aus Nitro-2-benzolsulfinsäure-[nitro-2-diazophenyl]-ester, E., A. **2** 1419.
- $C_{12}H_8O_6N_3S$ [Trinitro-2'.4'.6'-anilino]-2-phenylmercaptan, B., E., Überf. in Dinitro-1.3-phenthiazin **3** 3013.
- [Nitro-2-phenyl]-[nitro-2-benzolsulfonyl]-diimid (Dinitro-2.2'-benzolazosulfon), B., E., A. **2** 1418.
- Nitro-2-benzolsulfinsäure-[nitro-2-diazophenyl]-ester, B., E., A., Spalt. **2** 1418.
- $C_{12}H_8O_8N_2S_2$ Nitro-3-carbazol-disulfonsäure-?, B., E., A. d. Ba-Salz.; Redukt. **1** 237.
- $C_{12}H_9O_2NBr_2$ Essigsäure-[oxy-3-dibrom-2.4-naphthyl-1]-amid, B., E., A., Acetylderiv. **2** 1965.
- $C_{12}H_9O_3N_3S$ Phenyl-1-benzotriazol-1.2.3-sulfonsäure-5, B., E., A., B. von Carbazol beim Erhitzen **1** 237.
- $C_{12}H_9O_6NS_2$ Carbazol-disulfonsäuren, B., E., Derivv. isomer. — **1** 236.

- $C_{12}H_9O_3N_2P$ Phosphorsäure-bis-[nitro-4-phenyl]-ester, B. beim Nitrieren von Phosphorsäure-diphenylester-amid, E., A., Salze 3 3422.
- $C_{12}H_{10}ON_3Cl$ [Chlor-2-naphthalin-aldehyd-1]-semicarbazon, B., E., A. 2 2101.
- $C_{12}H_{10}O_2ClP$ Phosphorigsäure-diphenylester-chlorid, Addit. von S 1 634.
- $C_{12}H_{10}O_3NCl$ α -Methyl- α -phthalimido-propionylchlorid, B., E., A., Einw. von Benzol u. Na-Malonester 1 59. 70; Spalt. dehyd. Destillat, Einw. von Brom 3 3085.
- α -Phthalimino-*n*-butyrylchlorid, Überf. in *N*- α -Propenyl-phthalimid 2 1912.
- $C_{12}H_{10}O_3NBr$ α -Methyl- α -phthalimido-propionylbromid, Spalt. dehyd. Destillat. 3 3087.
- $C_{12}H_{10}O_3ClP$ Phosphorsäure-diphenylester-chlorid, Darst., Einw.: von NH_3 1 633; von Hydrazin 3 3417.
- $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$ Amino-3-carbazol-disulfonsäure-?, B., E., A. d. K-Salz. 1 237.
- $C_{12}H_{10}O_6N_4S$ Nitro-2-benzol-sulfonsäure-1-[*o*-nitrophenyl-hydrazid], B., E., A., Oxydat. 2 1416.
- $C_{12}H_{11}ON_3S$ Diamino-1,3-phenazthioniumhydroxyd. — Chlorid, Acetylier, Einw. von N_2O_3 3 3014.
- $C_{12}H_{11}O_4N_2S_2$ Carbazol-bis-[sulfonsäure-?-amid], B., E., A. 1 236.
- $C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$ Diamino-3,3'-dioxy-6,6'-arsenobenzol, B., E., Hydrochlorid, Oxydat. 3 3296.
- Diamino-4,4'-dioxy-3,3'-arsenobenzol, B., E.; A. d. Sulfats 3 3581.
- $C_{12}H_{12}O_3NP$ Phosphorsäure-diphenylester-amid, Darst., Verseif. 1 633; Nitrier. 3 3422.
- $C_{12}H_{12}O_3N_2S$ Amino-3-anilino-4-benzol-sulfonsäure-1, Darst., E., Diazotier. 1 237.
- $C_{12}H_{13}O_3N_2P$ Phosphorsäure-diphenylester-hydrazid, B., E., A., Verseif. 3 3417.
- $C_{12}H_{13}O_6N_3S_2$ Leuko-phenylindamin-disulfonsäure, B., E., A. 3 3176.

12 V

- $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2$ Carbazol-bis-[sulfonsäure-?-chloride], B., E., A. von isomer. —; Einw. von NH_3 1 236.
- $C_{12}H_{10}O_2ClSP$ Thiophosphorsäure-diphenylester-chlorid, B., E., A., Einw. von NH_3 1 634; Ident. mit d. Diphenoxy-sulfo-phosphorchlorid von Autenrieth u. Hildebrand 3 3755.
- Diphenoxy-sulfo-phosphorchlorid, B. aus Phenol + $PSCl_3$, E., Rk. mit NH_3 u. Aminen, Ident. mit d. Thiophosphorsäure-diphenylester-chlorid von Ephraim 3 3754.
- $C_{12}H_{12}O_2NSP$ Thiophosphorsäure-diphenylester-amid, B., E., A., Verseif. 1 635; Ident. mit d. Diphenoxy-sulfo-phosphoramid von Autenrieth u. Hildebrand 3 3755.
- Diphenoxy-sulfo-phosphoramid, Ident. d. von — Autenrieth u. Hildebrand mit d. Thiophosphorsäure-diphenylester-amid von Ephraim 3 3755.

C₁₃-Gruppe.

C₁₃H₈ Diphenylen-2,2'-methylen, Verss. zur Gewinn., Polymerisat. 2 2197.

C₁₃H₁₀ Diphenyl-methylen, Nicht-Bild. aus Benzilsäure (Berichtig. d. Auflass. von Nef) 1 543.

Diphenylen-2,2'-methan (Fluoren), Carboxylier. mit Oxalylchlorid 1 206; B. aus Fluorenon-ketazin 2 2207; Vork. von hydriert. — in d. Steinkohle; B. aus d. —-hexahydrid, E. 2 2490.

Propenylen-1,8-naphthalin (*peri*-Naphthinden), Verss. zur Synth. von —-Derivv. 2 2091; vgl. auch 2 2785, 3 2971.

C₁₃H₁₂ Diphenyl-methan, Sulfurier. u. Rückbild. aus d. *p*-Sulfonsäure 1 200; Darst. aus Benzhydrol, HJ u. Eisessig 1 442; Darst. *diquart*. —-Basen u. Spalt. in d. opt. Antipoden 1 1059; B. von —-Derivv. bei d. Bromier. d. Triphenylmethan-Derivv. aus Trimethoxy-1,2,4-benzol u. aromat. Aldehyden 2 1480; B. aus Benzophenon-hydrazon, -phenylimid, -phenylhydrazon u. -ketazin 2 2211.

C₁₃H₁₆ [Fluoren-hexahydrid-1,2,3,4,5,6(7,8?)], Isolier. aus Steinkohle, E., A., Mol.-Gew., Polymerisat., Überf. in Fluoren, Einw. von Brom u. HNO₃, Oxydat. 2 2488.

C₁₃H₁₈ Fluoren-octohydrid (?), Isolier. aus Steinkohle, E., A. 2 2495.

C₁₃H₂₀ *α*-Phenyl-*n*-heptan, Synthth. in d. [*α*-Phenyl-*n*-heptan]-Reihe 3 2877.

— 13 II

C₁₃H₈O Diphenylen-2,2'-keton (Fluorenon), Isomerie u. Isomorphismus d. gelb. u. rot. —; B., E., Krystallograph. (Reinisch), spektrochem. u. photochem. Verh., Darst., E., Umlager. 2 1481; Rk. mit Hydrazin 2 2200, 2207.

C₁₃H₈O₄ Dioxy-1,7-xanthon (Euxanthon), Rk. mit SnCl₄ 2 2656, 2660.

C₁₃H₈O₇ Pentaoxy-diphenylmethyloid, Nicht-Fällbark. dch. Gelatine 1 839.

C₁₃H₈O₈ Hexaoxy-diphenylmethyloid, Nicht-Fällbark. dch. Gelatine 1 839.

C₁₃H₈N₂ Diphenylen-2,2'-diazomethan (Diazo-9-fluoren), Pyrochem. Verh. 2 2196; B. aus Fluorenon-hydrazon, E., A., Mol.-Gew., Überf. in Bis-diphenylen-2,2'-äthylen u. Fluoren, Redukt. 2 2200, 2207.

C₁₃H₈Br₂ Dibrom-2-fluoren, B. aus Fluoren-hexahydrid, E. 2 2491.

C₁₃H₉N Acridin, Molgew. von —-Salzen in CHCl₃, Pyridin u. Phenol 2 1780; Deut. d. Chromoisomerie von —-salzen als Valenzisomerie; Zahl d. chromoisom. —-salze, spektrochem. Verh. u. Konstitut. 2 1783, 1797, 1823; Verh. d. Cyan-9-acridane bei d. HCN-Abspalt. u. Verseif. 2 2052; B. aus *N*-Methyl-acridon 2 2060.

C₁₃H₉Br Brom-2-fluoren, B. aus Fluoren-hexahydrid, E. 2 2491.

C₁₃H₁₀O Xanthen, Einw. von Oxalylchlorid 1 858.

Diphenylketon (Benzophenon), B. aus Anhydro-[*α,α*,*N*-Triphenyl-*α*-oxy-acethydroxamsäure] 1 372; B. aus Benzilsäure 1 543; Konstitut. d. Na-Verb.; B. ders. aus Benzpinakon 1 1183; Kondensat. mit Bernstein-

- säureester **2** 1297; photochem. Einw.: auf Äthylalkohol **2** 1288; auf Benzaldehyd u. [Dihydro-kollidin]-dicarbonsäureester **2** 1560; auf Diäthyläther **2** 1557; spektrochem. Verh. u. Konstitut. d. —-Modifikatt. **2** 1486, 2734; Rk. mit Hydrazin **2** 2200, 2211; B. aus Diphenyl-diphenoxy-äthan **2** 2555; B. aus α, α -Diphenyl-arabit **3** 3544, 3550; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie **3** 3624.
- C₁₃H₁₀O₂** Phenyl-[oxy-2-phenyl]-keton (Oxy-2-benzophenon), Rk. mit SnCl₄, E. **2** 2655, 2658.
- Acenaphthen-carbonsäure-5 (?), B. aus Acenaphthen u. Oxalylchlorid, E., A. **1** 207.
- Diphenyl-carbonsäure-4, Darst. aus Diphenyl + Oxalylchlorid, E., A. **1** 857.
- C₁₃H₁₀O₃** Benzoessäure-[oxy-3-phenyl]-ester (Resorcin-benzoat), Darst., Nitrier. **1** 754; Kuppel. mit diaziiert. Anilin **2** 2387.
- C₁₃H₁₀O₄** Phenyl-[trioxy-2.3.4-phenyl]-keton (Gallo-benzophenon, Alizarin-gelb A), Rk. mit SnCl₄ **2** 2657, 2662.
- C₁₃H₁₀Cl** Diphenyl-chlor-methyl, Verss. zur Darst. **2** 1641.
- C₁₃H₁₀Cl₂** Diphenyl-dichlor-methan, Verh. geg. Zink: Verb. mit ZnCl₂ **2** 1640, 1644.
- C₁₃H₁₀N₂** [Acceperimidin-5.6], B., E., A. **3** 2861.
- Diphenyl-diazomethan, B. aus Benzophenon-hydrazon, Überf. in Benzophenon-ketazin **2** 2200, 2212.
- N-[Diphenylen-2.2'-methylen]-hydrazin (Fluorenon-hydrazon), B., E., A., Konstitut., Oxydat. zu Diphenylen-2.2'-diazomethan, Rk. mit Benzaldehyd, Überf. in Fluorenon-ketazin **2** 2200, 2207.
- C₁₃H₁₁N** Benzyliden-anilin (Benzaldehyd-[phenyl-imid]), Addit. an Diphenylketen **1** 532.
- C₁₃H₁₁Cl** Diphenyl-chlor-methan, Einw. von NaHSO₃ **1** 201; B. aus Diphenyl-acetylchlorid, Umwandl. in Tetraphenyl-äthlen **2** 1622; Verb. geg. Zink **2** 1640; pyrochem. Verh. **2** 2195.
- C₁₃H₁₂O** Benzyl-4-phenol (*p*-Oxy-diphenylmethan), B. aus Diphenylmethan-*p*-sulfonsäure, E., A. **1** 201.
- Diphenyl-carbinol (Benzhydrol), Redukt. mit HJ + Eisessig **1** 442; B. aus *symm.* Tetraphenyl-diphenoxy-äthan **2** 2554.
- C₁₃H₁₂O₂** Äthoxy-2-naphthalin-aldehyd-1, Darst., E., Derivv., Addit. von HCN. Kondensat. mit Malonsäure **2** 2096.
- C₁₃H₁₂O₅** β -[Dimethoxy-6.7-cumaronyl-5]-äthlen- α -carbonsäure (*O*-Methyl-xanthotoxinsäure), B., E., A., Methylester **3** 3328.
- C₁₃H₁₂O₈** Tris-[acetyl-oxy]-3.4.5-benzoessäure (*O*-Triacetyl-gallussäure), B. beim Acetylier. von Tetragalloyl-ellagsäure, E. **1** 840.
- Lacton C₁₃H₁₂O₈ (von Bally), B. aus Malonester, Aufstell. d. Formel C₉H₈O₅ (COO C₂H₅)₃ **2** 1875.
- C₁₃H₁₂N₂** *N*-Phenyl-*N'*-benzyliden-hydrazidin (Benzaldehyd-phenylhydrazon), Einw. von Chlor-ameisensäureester **2** 1583.
- [Diphenyl-methylen]-hydrazin (Benzophenon-hydrazon), Konstitut., Oxydat. zu Diphenyl-diazomethan, Einw. von Hydrazin **2** 2200, 2211.

- C₁₃H₁₃N** [Diphenyl-methyl]-amin (Benzhydryl-amin), Darst. aus Diphenyl-5,5-hydantoin bzw. -thiohydantoin, Sdp.; A. d. Hydrochlorids u. Pikrats 1 411; Überf. in d. Benzhydryl-carbinat u. Tribenzhydryl-amin 3 3483.
Phenyl-benzyl-amin, Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
- C₁₃H₁₃N₃** Phenyl-tolyl-indamin, B. aus *p*-Phenylendiamin + *o*-Toluidin; Einw. von NaHSO₃ 3 3177.
- C₁₃H₁₄N₂** Bis-[amino-4-phenyl]-methan, Küpenfarbstoff mit α -Naphthochinon 2 1650.
- C₁₃H₁₆O** *anti*-Butyl-cinnamenyl-keton (Benzal-pinakolin), Kondensat. mit Benzoyl-essigester 1 974.
- C₁₃H₁₆O₇** [Oxy-2-benzaldehyd]-glykosid [Helicin], Einw. von β -Benzyl- u. β -Phenyl-hydroxylamin; Oxim, Phenylhydrazon 1 763.
- C₁₃H₁₆O₈** $\beta,\delta,\alpha,\alpha$ -Tetraoxo-*n*-undecan- γ,ϵ -dicarbonsäure (Glutaryl-bis-acetessigsäure). — Diäthylester, B., E., A., Mol.-Gew., Einw. von Phenylhydrazin 2 2427.
- C₁₃H₁₇N** ζ -Phenyl- α -cyan-*n*-hexan (ζ -Phenyl-önanthonitril), B., E., A., Verseif., Redukt. 3 2877.
- C₁₃H₁₈O₂** ζ -Phenyl-*n*-hexan- α -carbonsäure (ζ -Phenyl-önanthonsäure), B., E., A., Amid, Äthylester u. Redukt. dess. 3 2878.
Essigsäure-[ζ -phenyl-*n*-amyl]-ester, B., E., A. 3 2873.
- C₁₃H₁₈O₃** β -Phenyl- β -[*i*-butyl-oxy]-propionsäure, B., E., A. 2 1436.
- C₁₃H₁₈O₆** Dimethyl-2,2-äthyl-1-oxo-5-äthoxy-4-*cyclo*-penten-3-dicarbonsäure-1,3. — Dimethylester, B., E., A. 1 862.
- C₁₃H₁₉N** Methyl-2-benzyl-1-piperidin, B. aus α,ϵ -Dibrom-*n*-hexan u. Benzylamin, E., A. 1 1044.
[β -Phenyl-äthyl]-2-piperidin (α -Stilbazolin), Rk. mit *o*-Xylylen-dibromid 1 481, 487.
- C₁₃H₁₉Cl** α -Phenyl- η -chlor-*n*-heptan, B., E., A., Einw. von NaJ 3 2880.
- C₁₃H₁₉Br** α -Phenyl- η -brom-*n*-heptan, B., E., A. 3 2881.
- C₁₃H₁₉J** α -Phenyl- η -jod-*n*-heptan, B., E., A., Addit. von Trimethylamin 3 2880.
- C₁₃H₂₁O** η -Phenyl-*n*-heptylalkohol, B., E., A., Acetat, Einw. von HBr 3 2878.
- C₁₃H₂₁N** η -Phenyl-*n*-heptylamin, B., E., A., Salze, Methylier., Benzoylderiv., 3 2879.
- C₁₃H₂₅N₃** [*n*-Propyl-(δ -piperidino-*n*-butyl)-amino]-ameisensäurenitril (*N-n*-Propyl-*N*-cyan-*N'*-pentamethylen-putrescin), B., E., A., Verseif. 2 1255.

13 III

- C₁₃H₈O₃N₄** Anhydro-[(carboxy-3'-oxy-4'-benzolazo)-4-benzoldiazoniumhydroxyd], B., E., A., Aufspalt. u. Kuppel. mit β -Keton-säureestern 1 604, 609.
- C₁₃H₈O₄N₂** Cyan-3-[benzoyl-amino]-5-furan-carbonsäure-2, B., E., A., Äthylester 1 989.
- C₁₃H₈O₄S** Trioxy-2,3,4-thioxanthon, B. aus Thiophenol + Gallussäure, Darst. aus Thio-salicylsäure + Pyrogallol, E., A., Trimethyläther 2 2147.

- C₁₅H₉OCl** Phenyl-[chlor-4-phenyl]-keton (*p*-Chlor-benzophenon), Rk. mit C₆H₅. MgBr 1 451.
- C₁₅H₉OBr** Phenyl-[brom-4-phenyl]-keton (*p*-Brom-benzophenon), Rk. mit C₆H₅. MgBr 1 455.
- C₁₃H₉O₂N** Nitro-2-fluoren, Ident. d. »β-Nitro-phenanthrens« mit —, E., A., Oxydat. 2 1488, 1498.
- C₁₃H₉O₂Cl** β-[Chlor-2-naphthyl-1]-äthylen-α-carbonsäure (Chlor-2-menaphthal-1-essigsäure), B., E., A., Salze, Deriv., Redukt. 2 2095, 2101.
- C₁₃H₉O₄N₃** Cyan-3-[N^β-phenyl-ureido]-5-furan-carbonsäure-2, B., E., A. — Äthylester (Carbanilid d. »β-Oxalyl-äthylendicyanids«), B., E., A., Verseif. 1 986.
- C₁₃H₉O₅N** Benzoessäure-[nitro-4(6)-oxy-3-phenyl]-ester, B., E., A., Verseif., Benzoylier. 1 754.
Benzoessäure-[nitro-6(4)-oxy-3-phenyl]-ester, B., E., A., Verseif., Benzoylier. 1 755.
- C₁₃H₉O₃N₃** Benzoessäure-[dinitro-2.4-anilid], B. bei d. Nitrier. von Benzanilid, Bestimm. im Prod. 1 722.
- C₁₃H₉NS** Phenyl-2-benzthiazol, B. aus d. α-Carbonsäure, E., A. 3 3037.
- C₁₃H₁₀ON₄** α,ε-Diphenyl-carbodiazon, Erkenn. d. — von Cazeneuve als [Diphenyl-1.2-oxy-4-tetrazoliumhydroxyd-1]-betain 3 3743.
[Diphenyl-1.2-oxy-4-tetrazoliumhydroxyd-1]-betain, Ident. von Cazeneuves »Diphenyl carbodiazon« mit —; B. aus Nitro-formazyl, E., A., Redukt. zu Diphenyl-carbohydrazid u. Rückbild. aus letzter., Einw. von Säuren u. Salzen 3 3743.
- C₁₃H₁₀O₃N₂** Methyl-4-nitro-2-phenoxazin, B., E., A. 3 3736.
Benzoessäure-[nitro-2-anilid], B. bei d. Nitrier. von Benzanilid; Bestimm. im Prod. 1 722.
Benzoessäure-[nitro-3-anilid], B. bei d. Nitrier. von Benzanilid, Bestimm. im Prod. 1 722.
Benzoessäure-[nitro-4-anilid], B. bei d. Nitrier. von Benzanilid, Bestimm. im Prod. 1 722.
- C₁₃H₁₀O₄N₂** Dimethyl-5.5-benzoylen-1.2-nitro-3-oxo-4-[pyrrol-dihydrid-4.5], B., E., A., Einw. von HJ 1 75, 83.
- C₁₃H₁₀O₄N₄** [Carboxy-3'-oxy-4'-benzolazo]-4-benzoldiazoniumhydroxyd, B., E. von Salzen u. d. Anhydroverb., Kuppel. mit β-Ketonsäureestern 1 601, 608.
- C₁₃H₁₀O₅N₂** Dinitro-5.7-oxo-9-[fluoren-tetrahydrid-1.2.3.4], B. aus Fluoren-hexahydrid, E., A., Redukt. 2 2493.
- C₁₃H₁₀O₆N₄** Methyl-phenyl-[trinitro-2.4.6-phenyl]-amin (*N*-Methyl-*N*-phenyl-pikramid), Auffass. d. beid. Modifikatt. als polymorph; Umwandll. in einand., Kritik d. »Homochromoisomerie« u. Berichtig. einiger Angaben von Hantzsch 1 834; Erwider. an Biilmann; Löslichk., inner. Reib. d. Toluol-Lsgg. d. beid. Modifikatt. 2 2003; Erwider. an Hantzsch 3 3152.
- C₁₃H₁₀NCl** [α-Chlor-benzal]-anilin [Benzanilid-imid-chlorid], Konstitut. d. Einw.-Prodd. von Phenylhydrazin; Prioritäts-Reklamat. geg. Busch u. Ruppenthal 1 151.

- $C_{13}H_{10}NJ$ Jod-2-benzaldehyd-[phenyl-imid], B., E., A. 2 2304.
- $C_{13}H_{10}N_2S$ Thio-2-[acenaphthimidazol-5,6-dihydrid-2.5] (*cyclo*-Acenaphthylen-5,6-thioharnstoff), B., E., A. 3 2862.
- $C_{13}H_{11}ON$ Diphenylketon-oxim (Benzophenon-oxim), Beckmannsche Umlager.; B. von —hydrochlorid als Zwischenprod. 2 1534.
Benzoessäure-anilid (Benzanilid), Quantitat. Verss. üb. Nitrier, d. — 1 722; B. aus Benzoylalanin u. Anilin 2 2456.
- $C_{13}H_{11}O_2N$ Dimethyl-5,5-benzoylen-1,2-oxo-4-[pyrrol-dihydrid-4,5], B., E., A., Mol.-Gew., Aufspalt, Redukt., Bromier., Nitrier. 1 74, 77.
Oxy-2-benzaldehyd-[N-phenyl-oxim], B. aus d. Helicin-Deriv., E.; B., E., A. d. Na-Salz. u. Umsetz. mit β -Aceto-bromglykose 1 765.
- $C_{13}H_{11}O_2N_5$ [Benzolazo-nitro-formaldehyd]-phenylhydrazon (Nitro-formazyl), Einw. von Eisessig; B. von [Diphenyl-1,2-oxy-4-tetrazoliumhydroxyd-1]-betain (Cazeneuve's »Diphenyl-carbodiazon«) 3 3744.
- $C_{13}H_{11}O_3N_3$ [*p*-Amino-benzolazo]-3-oxy-6-benzoessäure, Redukt. d. Diazoverb. aus —; B., E., A. von Salzen 1 601, 607; vgl. 3 3756.
- $C_{13}H_{11}O_4N_3$ *o*-Tolyl-[dinitro-2,4-phenyl]-amin, Chem. Natur d. 4 Modifikatt. 1 832, 2 2003, 3 3155.
- $C_{13}H_{11}O_5N_3$ [Methyl-2-dinitro-4,6-phenyl]-[oxy-2'-phenyl]-amin, B., E., A., Überf. in Methyl-4-nitro-2-phenoxazin 3 3736.
[Dimethyl-5',5'-dinitroso-1'3'-oxo-4'-(dihydro-4',5'-pyrrol)-yl-2']-2-benzoessäure, B., E., A., Verseif. 1 81.
- $C_{13}H_{11}NS$ (N)-Methyl-10-thiodiphenylamin, Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 2 1241.
- $C_{13}H_{12}ON_2$ [Dimethyl-5',5'-propylen-2',3']-3,4-oxo-1-[*i*-chinolindihydrid-1,2], B., E., A., Derivv., Bezeichn. als Gyrilon, Verh. geg. HCl 1 87.
Gyrilon, Definit., B., E., A., Derivv., Verh. geg. HCl 1 87.
Base $C_{13}H_{12}ON_2$, B. aus Gyrilon, E., A. 1 90.
Bis-[amino-4-phenyl]-keton (Diamino-4,4'-benzophenon), Küpenfarbstoff mit α -Naphthochinon 2 1650.
Kohlensäure-dianilid (N,N'-Diphenyl-harnstoff, Carbanilid), B. aus Anhydro-[α,α ,N-Triphenyl- α -oxy-acethydroxamsäure] 1 372; B. bei Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Na-Nitro-alkane; Umwandl. in Triphenylbiuret u. Rückbild. aus letzter. 1 497; B. aus Diphenyl-carbaminsäureanhydrid, E., A. 2 1585, 1592.
- $C_{13}H_{12}ON_4$ [Benzolazo-oxy-formaldehyd]-phenylhydrazon (γ -Oxy-formazyl), Erkenn. d. Diphenylcarbazon-Salze als Derivv. d. — 3 3743, 3751.
 α,ε -Diphenyl-carbazon, Konstitut., Beziehh. zum γ -Oxy-formazyl 3 3743, 3751.
- $C_{13}H_{12}O_2N_2$ Dimethyl-5,5-benzoylen-1,2-amino-3-oxo-4-[pyrrol-dihydrid-4,5], B., E., A., Überf. in Gyrolon 1 76, 85.
[Dimethyl-5',5'-oxo-4'-(dihydro-4',5'-pyrrolylen-2',3')]-3,4-oxo-1-[*i*-chinolindihydrid-1,2], B., E., A., Bezeichn. als »Gyrolon«, Methylier., Einw. von PCl_5 , Salze 1 81, 84, 89.
Gyrolon, Definit.; B., E., A., Konstitut., Methylier., Einw. von PCl_5 , Salze 1 81, 84, 89.

- C₁₃H₁₂O₂N₄** Diphenyl-1.2-oxy-4-tetrazoliumhydroxyd, Erkenn. von Cazenèves »Diphenyl-carbodiazon« als —betain; B. von Salzen d. — aus letzter. **3** 3743, 3747.
- C₁₃H₁₂O₃S** Benzyl-4-benzol-sulfonsäure-1 (Diphenylmethan-*p*-sulfonsäure), B., E., A. d. Hydrats u. Ba-Salz.; Überf. in Diphenylmethan u. dess. *p*-Oxy-deriv. **1** 200.
- C₁₃H₁₂O₄N₂** Dimethyl-5.5-benzoylen-1.2-nitro-2-oxo-4-[pyrrol-tetrahydrid], B., E., A. **1** 79.
[Dimethyl-5'5'-nitroso-3'-oxo-4'-(dihydro-4'5'-pyrrol)-yl-2']-2-benzoesäure, B., E., A., Nitrosier., Ag-Salz, Einw. von HNO₃, Redukt., Bromier. **1** 82.
- C₁₃H₁₂O₅N₂** [Dimethyl-5'5'-nitro-3'-oxo-4'-(dihydro-4'5'-pyrrol)-yl-2']-2-benzoesäure, B., E., A., Redukt., Lactam **1** 83.
- C₁₃H₁₂N₂S** [Thion-kohlensäure]-dianilid (*N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, Thiocarbonilid), B. aus Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2 **1** 562, 570.
- C₁₃H₁₃ON₃** Kohlensäure-anilid-phenylhydrazid ([β]-Diphenyl-1.4-semicarbazid), B. aus Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2, Kondensat. zu Phenyl-1-anilino-4-urazol **1** 562, 570, 572.
- C₁₃H₁₃O₂N** Dimethyl-5.5-benzoylen-1.2-oxo-4-[pyrrol-tetrahydrid], B., E., A., Phenylhydrazon, Oxim, Nitrier. **1** 74, 77.
Verb. C₁₃H₁₃O₂N, B. aus Phthaliden-essigsäure + α -Amino-*i*-buttersäure, E., A. **1** 77.
- C₁₃H₁₃O₂Cl** [Dimethoxy-methyl]-1-chlor-2-naphthalin (Chlor-2-naphthaldehyd-1-dimethylacetal), B., E., A., Verseif. **2** 2100.
- C₁₃H₁₃O₃N** [Dimethyl-5'5'-oxo-4'-(dihydro-4'5'-pyrrol)-yl-2']-2-benzoesäure, B., E., A., Salze, Lactam, Methyl ester, Redukt., Bromier. **1** 72.
Benzol-dicarbonsäure-1.2-[(α , α -dimethyl- β -oxo-*n*-propyl)-imid], B., E., A. **1** 64; Verh. geg. Na **1** 71 Anm.
- C₁₃H₁₃O₄P** Phosphorsäure-phenyl-*p*-tolyl-ester, Bemerkk. zur opt. Spalt. d. — bzw. ihr. Amide dch. Luff u. Kipping **1** 359; vgl. auch **1** 631.
- C₁₃H₁₃N₃S** [Thion-kohlensäure]-anilid-[*N* α -phenyl-hydrazid] ([α]-Diphenyl-2.4-thiosemicarbazid), Verlauf d. Reakt. mit Phosgen **1** 561; Addit. von Phenyl-*i*-cyanat u. Phenylsenföl; Einw. von Chlorameisensäureester **2** 1576.
[Thion-kohlensäure]-anilid-[*N* β -phenyl-hydrazid] ([β]-Diphenyl-1.4-thiosemicarbazid), Addit. an Phenyl-*i*-cyanat u. Phenylsenföl; Einw. von Chlorameisensäureester **2** 1577.
- C₁₃H₁₄ON₂** [Gyrilon-dihydrid-1.3], B., E., A., Hydrat, Salze, Oxydat. **1** 88.
- C₁₃H₁₄ON₄** Kohlensäure-bis-[amino-4-anilid] (*N,N'*-Bis-[amino-4-phenyl]-harnstoff), Küpenfarbstoff mit α -Naphthochinon **2** 1650.
Kohlensäure-bis-phenylhydrazid (Diphenyl-1.5-carbohydrazid), B. aus Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2 **1** 562, 571; B. aus d. [Diphenyl-1.2-oxy-4-tetrazoliumhydroxyd-1]-betain u. Reoxydat. zu letzter. **3** 3746.

- C₁₃H₁₄O₂N₂** [Dimethyl-5.5-benzoylen-1.2-oxo-4-(pyrrol-tetrahydrid)]-oxim, B., E., A. 1 78.
[Acetyl-cinnamoyl]- β -[acetyl-hydrazon], B., E., A., Überf. in Benzal-diäcetyl 1 886.
- C₁₃H₁₄O₃N₂** Piperidino-3-nitro-2-cumaron, Umwandl. in Oxindigo 1 316.
- C₁₃H₁₄O₃N₁** [Oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-[dimethyl-2.4-phenylhydrazon], B., E., A. 3 2843.
- C₁₃H₁₄O₄N₂** α, γ, δ -Trioxo-*n*-pentan- α -carbonsäure- δ -[methyl-phenyl-hydrazon]. — Äthylester, B., E., A. 1 265.
»*O*-Äthyl-tetronsäure- α -[carbonsäure-phenylhydrazid]«, Erkenn. als β, γ -Oxido- α -propylen- α -[carbonsäure-äthylester]- α -[carbonsäure-phenylhydrazid] 2 1760.
- C₁₃H₁₄O₅N₂** α -[Dimethyl-2.4-benzolazo]- β -oxo-propan- α, γ -dicarbonsäure. — Diäthylester, B., E., A., Einw. von Arylhydrazinen u. Hydrazin 3 2839.
- C₁₃H₁₅O₃N₃** [Methylendioxy-2.3-benzosuberanon-5]-semicarbazon, B., E., A. 3 2945.
- C₁₃H₁₅ON₂** *tert*-Butyl-3-phenyl-1-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4 5], B., E., A., Oxydat. 2 2074.
Diamino-5.7-oxy-9-[fluoren-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E.: A. d. Di-benzoylderiv. 2 2493.
- C₁₃H₁₆O₃N₄** *N*-Methyl-*N'*-phenyl-*N*-[dimethyl-1.3-hydantyl-5]-harnstoff (Trimethyl-1.3.6-phenyl-8-allantoin), B., E., A. 1 304.
- C₁₃H₁₆O₃Hg** Anhydro-[β -phenyl- β -(*i*-butyl-oxy)- α -hydroxymercuri-propionsäure], B., E., A. 1 1054; Überf. in β -Phenyl- β -[*i*-butyl-oxy]-propionsäure 2 1436.
- C₁₃H₁₆O₅Hg** β -Phenyl- β -äthoxy- α -[acetyloxy-mercuri]-propionsäure. — Äthylester, B., E., Einw. von Säuren: Verseif. 1 1050. — Methylester, Einw. von H₂S 2 1434.
- C₁₃H₁₇ON** Benzoesäure-[methyl-2-piperidid] (*N*-Benzoyl- α -pipercolin), Aufspalt. dch. PCl₅ u. PBr₅; Darst., E. 1 1040, 3 3063.
- C₁₃H₁₇O₂N** Methyl-2-äthyl-1-methylendioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (α -Äthyl-hydrohydrastinin), B., E., A. 2 2357.
- C₁₃H₁₇O₃N₃** Methyl-1-tris-[acetyl-amino]-2.4.5-benzol, B., E., A. 3 3005.
- C₁₃H₁₇O₄N₃** γ -Methyl- δ -oxo-*n*-pentan- β -carbonsäure-[nitro-4-phenylhydrazon], B., E., A. 2 2194.
- C₁₃H₁₇O₁N** [Oxy-2-benzaldoxim]-glykosid (Helicin-oxim), Opt. Verh. 1 764 Anm.
- C₁₃H₁₈O₃N₂** *n*-Propyl-4-bis-[acetyl-amino]-2.6-phenol, B., E., A. 2 2132.
- C₁₃H₁₈O₄Hg** β -Phenyl- β -[*i*-butyl-oxy]- α -hydroxymercuri-propionsäure, B., E., A. von Derivv. 1 1053.
- C₁₃H₁₉ON** α -Phenyl-*n*-hexan-[α -carbonsäure-amid], B., E., A. 3 2878.
- C₁₃H₁₉O₃N** Trimethyl-1.2.2-methylendioxy-6.7-[tetrahydro-1.2.3.4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E. 2 2357.
- C₁₃H₁₉O₃Br** Triacetyl-[methylglykosid-bromhydrin], Einw. von NH₃ 1 132.

- $C_{13}H_{20}ON_2$ Methyl- $[\alpha$ -methyl- α -oxy-*n*-butyl]-keton-[methyl-phenyl-hydrazon], B., E., A., Spalt. 1 406.
 $C_{13}H_{20}O_4N_2$ Epirhodoose-[methyl-phenyl-hydrazon], B., E. 1 364.
 $C_{13}H_{21}ON$ Dimethyl-1,2-phenyl-1-piperidiniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 1045.
 $C_{13}H_{23}O_2N$ Trimethyl- $[\delta$ -phenoxy-*n*-butyl]-ammoniumhydroxyd, Spalt. — Jodid, B. aus δ Phenoxy-*n*-butylamin, E. 3 3701.

13 IV

- $C_{13}H_7O_4Cl_3Sn$ Oxy-7-[trichlorstannyl-oxy]-1-xanthon, B., E., A. 2 2660.
 $C_{13}H_8O_4Cl_2Sn$ Phenyl-[oxy-4-(dichlorstannylendioxy)-2,3-phenyl]-keton, B., E., A. 2 2662.
 $C_{13}H_9O_2Cl_3Sn$ Phenyl-[(trichlorstannyl-oxy)-2-phenyl]-keton, B., E., A. 2 2658.
 $C_{13}H_{10}ONCl$ [Diphenyl-amino]-[ameisensäure-chlorid] (Diphenylharnstoffchlorid), *quart* Ammoniumchloride aus — u. Pyridin bzw. Chinolin 2 1584.
 β -[Chlor-2-naphthyl-1]-äthyl- α -[carbonsäure-amid] (Chlor-2-menapthal-1-acetamid), B., E., A. 2 2102.
 $C_{13}H_{10}O_2NBr$ Dimethyl-5,5-benzoylen-1,2-oxo-4-brom-3-[pyrrolidihydrid-4,5], B., E., A. 1 75, 80.
 $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ Chlor-3-gyrlon, B., E., A., Methylier., Redukt. 1 86.
 $C_{13}H_{12}O_3NBr$ [Dimethyl-5',5'-oxo-4'-brom-3'-(dihydro-4',5'-pyrrol)-yl-2']-2-benzoesäure, B., E., A., Einw. von KOH, Anilin, NH_3 , Methylamin, HNO_2 1 80, 84.
 $C_{13}H_{13}O_4N_2S$ Essigsäure-[bis-(acetyl-amino)-2,4-rhodan-5-phenyl]-ester, B., E., A. 3 3648.
 $C_{13}H_{15}O_6NHg_2$ α -[Bis-(acetyloxy-mercuri)-?-anilino]-propionsäure. — Äthylester, B., E., A., Umsetz. mit Salzen, Verseif. 2 1306.
 $C_{13}H_{15}O_6N_2S_2$ Leuko-[phenyl-tolyl-indamin]-disulfonsäure, B., E., A. 3 3177.
 $C_{13}H_{18}ONCl$ Benzoesäure- $[\epsilon$ -chlor-*n*-hexyl]-od.- $[\alpha$ -methyl- ϵ -chlor-*n*-amyl]-amid, B., E., Überf. in α,ϵ -Dichlor-*n*-hexan 1 1042.

13 V

- $C_{13}H_9O_7N_2ClS$ Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[dinitro-2',6'-chlor-4'-phenyl]-ester, B., E., A., Einw. von NH_3 , Anilin u. Amino-2-phenol 3 3732.
 $C_{13}H_{12}O_8NSAs$ [Nitro-3-(*p*-toluolsulfonyl-oxy)-4-phenyl]-arsinsäure, B., E., A. 3 3417.

 C_{14} -Gruppe.

- $C_{14}H_{10}$ Diphenyl-acetylen (Tolan), Spektrochem. Verh. 2 1291; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295.
 Anthracen, Einw. von Oxalylchlorid; Konstitut. d. *ms*-Anthroesäure u. d. farbig. Halogen. — 1 203, 208, 352; Einw. von Glycerin + H_2SO_4 auf —, sowie aminierte u. *N*-freie Verbb. d. — Reihe; Benzanthron u. seine Redukt.-Prodd.; Nomenklatur hochgegliedert. Ringsysteme d. — Reihe; Bemerkk geg. Borsches Beziffer. d. — 2 1656, 1665.

- Phenanthren, Carboxylier. mit Oxalylechlorid 1 207; Studien in d. — Reihe. XXIX. Phenanthriazin-1.2.4 1 276; XXX. Oxy-4- u. Nitro-4-— chinon; Nitrier. 1 740; XXXI. Nitro- u. Amino-—; Geschichtl., Nitrier. 2 1488; XXXII. Übergänge von d. Phenanthrenchinon- zur — Reihe 3 3241.
- C₁₄H₁₂** α,β -Diphenyl-äthylen (Stilben), B. aus Phenyl-sulfen bzw. aus Benzylsulfochlorid 1 198; spektrochem. Verh. 2 1291; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295; pyrochem. B. aus Benzylchlorid 2 2195.
- C₁₄H₁₄** α,β -Diphenyl-äthan (Dibenzyl), Einw. von Oxalylechlorid 1 857; spektrochem. Verh. 2 1291; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295; B. aus Benzylchlorid + Na 2 2392.
- Dimethyl-2.2'-diphenyl (Di-*o*-tolyl), Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 1 1091, 1095.
- Dimethyl-4.4'-diphenyl (Di-*p*-tolyl), Kondensat. mit Phthalsäure-anhydrid 1 1091, 1097; B. aus Brom-4-toluol u. Mg, E. 2 1219; Einw. von Oxalylechlorid 2 1453; B. bei Einw. von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf TeCl₄ 2 2291.
- C₁₄H₂₈** Tetradecanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2982, 2985.
- C₁₄H₃₀** *n*-Tetradecan, B. bei Einw. von Mg auf Heptamethylen dibromid 2 1926.

14 II

- C₁₄H₆O₈** [Hexaoxy-4.5.6.4'.5'.6'-diphenyl-dicarbonsäure-2.2']-dilacton-2.6'.2'.6' (Ellagsäure), Nicht-Fällbark. dch. Gelatine; Einw. von Tris-carbomethoxy-galloylchlorid u. Rückbild. aus d. Tetragalloyl-Deriv. 1 839.
- C₁₄H₇Cl₃** Trichlor-2.9.10-phenanthren, B., E., A., Oxydat. 3 3248.
- C₁₄H₈O₂** Oxy-3-[phenanthrylen-oxyd-4.5] (Morphenol), B. aus [*β*-O, O'-Dimethyl-morphimethin]-jodmethylat; E., A. d. Acetylderiv. 2 2639.
- Anthrachinon, B. aus *ms*-Anthroensäure 1 205; Kondensat. mit Glycerin + H₂SO₄; Nomenklatur d. Derivv. 2 1660; Auftret. chinoid. Bigg. bei — Derivv. 2 2370; B. aus — dicarbonsäure-1.2 3 2997.
- Phenanthrenchinon, B. aus Phenanthren-carbonsäure-9 1 207; Einw. von Semicarbazid auf — u. dess. Oxim 1 278; Oxy-4- u. Nitro-4-— 1 740; Kondensat.: mit Diamino-4.5-acenaphthen 3 2858; mit Amino-3-arsanilsäure 3 3097; Übergänge von d. — zur Phenanthren-Reihe; Einw. von PCl₅ 3 3241.
- C₁₄H₈O₃** Oxy-2-anthrachinon, Bild. aus d. Anthrachinon-diazonium-sulfat-2 1 1083.
- Oxy-4-phenanthrenchinon, B., E., A., Acetylderiv., Semicarbazon, Kondensat. mit *o*-Phenylendiamin 1 744.
- C₁₄H₈O₄** α,β -Naphthocumarin-carbonsäure-3, B. aus Äthoxy-2-naphthaldehyd u. Malonsäure, E., A. 2 2098.
- Dioxy-1.2-anthrachinon (Alizarin), Rk. mit SnCl₄ 2 2656.
- C₁₄H₈O₉** [Hexaoxy-4.5.6.4'.5'.6'-diphenyl-dicarbonsäure-2.2']-lacton-2.6' (Luteosäure), Fällbark. dch. Gelatine 1 833.
- C₁₄H₈Cl₄** Tetrachlor-9.9.10.10-[phenanthren-dihydrid-9.10], B., Umwandl. in Trichlor-2.9.10-phenanthren 3 3243.

- C₁₄H₉N** Diphenylen-acetonitril (Cyan-9-fluoren), B. aus Benzol + Benzoylchlorid, E., A., Verseif. 2 2466.
- C₁₄H₁₀O** Phenyl-2-cumaron, Darst., Bromier 2 1859 Anm. 2.
 Phenyl-3-cumaron, Verh. geg. PBr₃, Bromier. 2 1858 Anm. 1, 1859 Anm. 2.
 Oxy-9-anthracen (Anthranol), Einw. von Glycerin + H₂SO₄ 2 1659.
 α, α -Diphenyl- β -oxo-äthylen (Diphenyl-keten), Einw. auf Nitroso-verb. u. Anile 1 365; Polymerisat. zu u. Rückbild. aus Tetraphenyl-1.1.3.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan: Verb. mit *cyclo*-Pentadien, Addit. an Benzalanilin; B. aus d. β -Lactamen d. $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- β -anilino- u. -[dimethylamino-4-anilino]-propionsäure 1 523, 530; B. aus Benzilsäure 1 543; B. aus Diphenyl-acetylchlorid, Darst. aus Hydrazin- bzw. Azibenzil, Verb. mit letzter. 2 1619.
polymer. Diphenyl-keten, B., E. 1 530.
- C₁₄H₁₀O₂** Dioxy-9.10-anthracen (Anthrahydrochinon), Verlauf d. Alkylier. u. d. Einw. von Alkalien 1 1188; Kondensat. mit Glycerin + H₂SO₄ 2 1660.
 Diphenyl-dialdehyd-2.2' (Diphensäuredialdehyd), B., E.; A. d. Dioxims: Überf. in Diphenyl-bis- β -acrylsäure-2.2' 2 2304.
 Dibenzoyl (Diphenyl-glyoxal, Benzil), Darst. von Diphenyl-5.5-hydantoin aus — u. Harnstoff 1 411; Rk. mit Hydrazin 2 2200, 2206; B. aus Benzol, Dicyan u. AlCl₃, E., A. 2 2457.
 Diphenylen-2.2'-essigsäure (Fluoren-carbonsäure-9), B. aus Fluoren u. Oxalylchlorid, E., A. 1 206; B. aus d. Nitril, E. 2 2468.
 [Phenyl-(oxy-2-phenyl)-essigsäure]-lacton, Einw. von PBr₃ 2 1859 Anm. 2; B. 2 2616.
- C₁₄H₁₀O₃** [*p*-Oxy-phenyl]-3-phthalid, Spektrochem. Verh., Konstitut., Alkyl- u. Acylderivv., Einw. von Anilin 2 1946, 1951.
 Benzoyl-2-benzoesäure (Benzophenon-*o*-carbonsäure), Redukt., Verh. geg. H₂SO₄ 1 1080 Anm.
 Benzoessäure-anhydrid, B. aus Benzoylchlorid u. Ätzalkalien + Pyridin 2 1584; B. aus Benzoylchlorid u. KNO₃ 3 3335.
- C₁₄H₁₀O₄** [Naphthalid-1.8-yl-3]-essigsäure, B., E., A., Ag-Salz 2 2785.
 Benzoessäure-[carboxy-2-phenyl]-ester (*O*-Benzoyl-salicylsäure), Geschichtl.; B., E., A., Na-Salz 3 3309.
 Diphenyl-dicarbonsäure-2.2' (Diphensäure), Destillat. d. Ca-Salz. 2 1487; B. aus Diphenyl-bis- β -acrylsäure-2.2' 2 2305.
- C₁₄H₁₀O₅** Oxy-2-benzoesäure-[carboxy-2'-phenyl]-ester (*O*-Salicylo-salicylsäure), Bild., E., A.; Acylderivv. 1 431, 437.
- C₁₄H₁₀O₉** Trioxy-3.4.5-benzoesäure-[carboxy-3-dioxy-5.6-phenyl]-ester (Dioxy-3.4-[galloyl-oxy]-5-benzoesäure, Tannin-Digallussäure), Fällbark. dch. Gelatine 1 838; Beziehh. zwisch. »Tannin« u. —; Bemerkk. geg. Iljin 3 2904; Erwider. an Steinkopf u. Sargarian 3 3318.
 Tannin, s. Sachregister.
- C₁₄H₁₀N₂** Cyan-9-[acridin-dihydrid-9.10] (Cyan-9-acridan), Verh. d. Alkylderivv. bei d. Verseif. u. HCl-Abspalt. 2 2052.
 Base C₁₄H₁₀N₂ (aus d. *i*-Dinitro-benzil von Golubeff), Konstitut. 2 1213.
- C₁₄H₁₀Cl₂** α, β -Diphenyl- α, β -dichlor-äthylen (Tolan-dichlorid), B. aus Benzotrithlorid u. Zink 2 1646; pyrochem. B. aus Benzaldichlorid 2 2195.

- C₁₄H₁₁N** Phenyl-2-indol. Kondensat. mit *p*-Benzochinon **3** 3613.
Methyl-9-acridin, B. E., A. von Salzen, Addit. von CH₃J^u u. SO₂(OCH₃)₂ **2** 2054.
Amino-3-phenanthren, B. aus Nitro-3-phenanthrenchinon, E., A., Hydrojodide **3** 3246.
Amino-4-phenanthren, B. E., A., Salze, Acetyl- u. Benzoylderiv.; Verb. mit Phenyl-*i*-cyanat **2** 1502.
(*α*-)Amino-9-phenanthren No. I, B. aus Nitro-9-phenanthren, E., A., Benzoylier., Addit. von Phenyl-*i*-cyanat, Entst. aus d. *β*-Modifikat., Konstitut., Pikrolonat, Perchlorat **2** 1491, 1498.
(*β*-)Amino-9-phenanthren No. II, B. aus Nitro-9-phenanthren, E., A., Benzoylier., Addit. von Phenyl-*i*-cyanat, Umwandl. in d. *α*-Modifikat., Konstitut. **2** 1491, 1498.
- C₁₄H₁₂O** Phenyl-3-cumaran, B. aus Phenyl-3-brom-2- u. Phenyl-3-dichlor-2.5-cumaran, E. **2** 1859 Anm. 2, 1864.
Phenyl-benzyl-keton (Desoxy-benzoin), Einw. von HNO₃ **2** 1218.
Phenyl-*p*-tolyl-keton, Rk. mit C₆H₅.MgBr **2** 1626.
- C₁₄H₁₂O₂** [*p*-Oxy-phenyl]-3-cumaran (von Werner), Erkenn. als Oxy-4-methoxy-2'-stilben **2** 1838.
Phenyl-[methoxy-2-phenyl]-keton, Kondensat. mit *α*-Brom-propionsäureester **1** 665.
Diphenyl-essigsäure, Darst. aus Benzilsäure, HJ u. Eisessig **1** 442; B. aus Tetraphenyl-1.1.3.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan u. [*α, α, β, β*-Tetraphenyl-*β*-anilino-propionsäure]-lactam **1** 523, 531; B. aus Benzilid **1** 545.
Benzyl-2-benzoessäure (Diphenylmethan-carbonsäure-2), Darst., E., Verh. geg. H₂SO₄ **1** 1080 Anm.
- C₁₄H₁₂O₃** Phenyl-[oxy-4-phenyl]-essigsäure, B. aus Phenyl-*bis*-[oxy-4- u. -äthoxy-4-phenyl]-acetonitril, E., A., Äthylester **2** 2473; B. vgl. **2** 2616.
Diphenyl-oxy-essigsäure (Benzilsäure), Redukt. mit HJ + Eisessig **1** 442; Zers., Berichtig. d. Nefschens Auffass.; B. von Benzilid, Benzophenon, Diphenyl-keten u. CO₂, Nicht-Bild. von Diphenyl-methylen; Rückbild. aus Benzilid **1** 543.
[*α*-Oxy-benzyl]-2-benzoessäure (Diphenylcarbinol-carbonsäure-2), Verh. geg. H₂SO₄ **1** 1080 Anm.
- C₁₄H₁₂O₄** *dimol*. Methyl-3-dioxo-5.6-*cyclo*-hexadien-1.3 (Methyl-4-benzochinon-1.2), B., E., A., Mol.-Gew. **2** 2177.
dimol. Methyl-4-dioxo-5.6-*cyclo*-hexadien-1.3 (Methyl-3-benzochinon-1.2), B., E., A. **2** 2178.
- C₁₄H₁₂N₂** [*o*-Amino-phenyl]-2-indol, B., E., A., Salze **2** 1211, 1217.
Methyl-2-[acenaphthimidazol-4.5], B., E., A. von Salzen **3** 2856.
Bis-[amino-2-phenyl]-acetylen (Diamino-2.2'-tolan), B., E., A., Salze, Umlager. in [*o*-Amino-phenyl]-2-indol **2** 1211, 1216.
Oxo-2-[indol-dihydrid-2.3]-[phenyl-imid]-2 (Oxindol-anil), B. aus Indigrot-anil-2 u. Indoxyl, E., A. d. Hydrochlorids; Kondensat. mit Nitrosobenzol, Überf. in Indigrot-anil-2, Einw. von Diazoniumsalzen **1** 347.
Bis-benzal-hydrazin (Benzaldazin), B. aus Acetaldehyd-hydrazin **1** 1135.

- C₁₄H₁₂S₂** Dimethyl-2,6-thianthren, Kondensat mit Phthalsäureanhydrid 2 1233.
- C₁₄H₁₃N** Cinnamenyl-4-anilin (Amino-4-stilben), B., E., A., Hydrochlorid, Acetyl- u. Benzoylderiv. 1 1107.
- C₁₄H₁₁O** Methyl-diphenyl-carbinol (α, α -Diphenyl-äthylalkohol), B. bei Einw. von C₆H₅.MgBr auf [Triacetyl-/arabonsäure]-lacton 3 3543.
Dibenzyläther, B. bei Einw. von Benzylalkohol auf Äthylmetaphosphat 2 2083.
- C₁₄H₁₄O₂** Dimethoxy 4,4'-diphenyl (Dianisol), Kondensat. mit Phthalsäure anhydrid 1 1091.
- C₁₄H₁₄N₂** Dimethyl-4,4'-azobenzol (*p*-Azo-toluol), B. aus Nitro-4-toluol u. BaO 2 2403.
Acetaldehyd-[diphenyl-hydrazon], B. aus Diphenyl-nitrosamin u. C₂H₅.MgJ 1 901.
- C₁₄H₁₄N₄** Diformyl-bis-phenylhydrazon (Glyoxal-phenylosazon), B. aus d. Verb. C₁₂H₁₈O₁₁ (aus CO + H₂), E., A. 1 314.
- C₁₄H₁₅N** Dibenzylamin, B. aus Dibenzyl-cyanamid 3 3152.
[Methyl-3-phenyl]-[methyl-4'-phenyl]-amin (*m, p*-Ditolylamin), B., E.; A. d. Hydrochlorids, Einw. von Schwefel 2 1247.
- C₁₄H₁₅N₃** Toly-indamin, B. aus *m*-Toluyldiamin + *o*-Toluidin; Einw. von NaHSO₃ 3 3177.
- C₁₄H₁₅P** Äthyl-diphenyl-phosphin, Addit. von CH₃J 1 357.
- C₁₄H₁₆N₂** Dimethyl-3,3'-diamino-4,4'-diphenyl (*o*-Tolidin), Kondensat. mit α -Naphthochinon 2 1654.
- C₁₄H₁₈O₂** β -Phenyl-äthylen- α -carbonsäure-[γ -metho-*n*-butyl]-ester (Zimtsäure-*i*-amylester), Polymerisat. 1 841.
polym. Zimtsäure-*i*-amylester, B., E., A. 1 845.
- C₁₄H₁₈O₈** $\beta, \delta, \epsilon, \lambda$ -Tetraoxo-*n*-dodecan- γ, κ -dicarbonsäure (Adipinyl-bis-acetessigsäure). — Diäthylester, B., E., A., Einw. von Phenylhydrazin 2 2428.
- C₁₄H₁₉N₃** [(Imino-anilino-methyl)-imino]-1,5-*cyclo*-heptan ([Phenyl-guanyl]-8-nortropan), B., E., A., Salze 2 1259.
- C₁₄H₂₀O₂** Essigsäure-[ζ -phenyl-*n*-hexyl]-ester, B., E., A. 3 2876.
- C₁₄H₂₂O₃** Diketoaldehyd C₁₄H₂₂O₃ (Trimethyl-2,2,3-[α -aceto- γ -oxo-*n*-butyl]-*cyclo*-butan-aldehyd-1?), B., E., A., Oxydat. 3 3670, 3676.
- C₁₄H₂₃O₄** Citral-diacetat, B., E. 1 993.
Diketosäure C₁₄H₂₂O₄ (Trimethyl-2,2,3-[α -aceto- γ -oxo-*n*-butyl]-3-*cyclo*-butan-carbonsäure-1?), B. aus Caryophyllen u. d. Diketoaldehyd C₁₄H₂₂O₃, E., A., Ag-Salz, Dimethylester, Einw. von Semicarbazid, Abbau zu Caryophyllensäure u. Bernsteinsäure 3 3657, 3668, 3677.
- C₁₄H₂₆O₄** *n*-Dodekan- α, μ -dicarbonsäure, B. aus d. Mg-Deriv.: d. α, δ -Dibrom-*n*-butans 2 1923; d. Dekamethylen-dijodids 2 1927.
- C₁₄H₂₈O₂** Tridekan- α -carbonsäure (Myristinsäure), Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
- C₁₄H₃₀O₂** β, λ -Dimethyl- β, λ -dioxy-*n*-dodekan, Schmp., H₂O-Abspalt. 2 1886.

14 III

- C₁₄H₆O₆N₂** Dinitro-2,7-phenanthrenchinon, B., Trenn. von Nitro-2- u. Nitro-4-phenanthrenchinon 1 741.
- C₁₄H₆O₂Cl₂** Dichlor-1,5-anthrachinon, B., E., A., Rk. mit Thio-salicylsäure 3 3129.
- Dichlor-1,8-anthrachinon, B., E., A., Rk. mit Thio-salicylsäure 3 3131.
- C₁₄H₇O₂Cl** Chlor-1-anthrachinon, Rk. mit Thio-salicylsäure 3 3126.
- Chlor-2-anthrachinon, Darst., E., A., Rk. mit Thio-salicylsäure 3 3128.
- Chlor-2-phenanthrenchinon, B., E., A., Oxydat., Kondensat. mit *o*-Phenylendiamin, Oxim, Semicarbazon, Nitrier. 3 3249.
- C₁₄H₇O₂J** Jod-2-anthrachinon, Darst., Überf. in Dianthrachinonyl-2,2' 1 1088.
- C₁₄H₇O₄N** Nitro-2-phenanthrenchinon, B., Trenn. von Nitro-4- u. Dinitro-2,7-phenanthrenchinon 1 742; B. aus Nitro-2-phenanthren, E. 2 1497.
- Nitro-3-phenanthrenchinon, Redukt. zu Amino-3-phenanthren 3 3242, 3246.
- Nitro-4-phenanthrenchinon, Darst., Redukt., Dioxim 1 741; B. aus Nitro-4-phenanthren, E., A. 2 1497; Einw. von P + HJ 3 3243.
- C₁₄H₈OCl₂** Phenyl-3-dichlor-2,5-cumaron, B., E., A., Redukt. 2 1864.
- Oxo-9-dichlor-10,10-[phenanthren-dihydrid-9,10] [*ms*-Dichlor-phenanthron], B. aus Phenanthrenchinon + PCl₅, Überf. in Trichlor-2,9,10-phenanthren u. Bis-[oxy-10-phenanthryl-9]-sulfid 3 3248.
- C₁₄H₈O₂N₂** [(Oxy-3'-indazolyl-2')-2-benzoesäure]-lacton, B. aus Agnoto-benzaldehyd bzw. Azoxy-2,2'-benzaldehyd, E., A., Aufspalt. 2 1967, 1975.
- C₁₄H₈O₃N₂** Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-2. — Sulfat, Darst., E., Überf. in Oxy-2- u. Jod-2-anthrachinon 1 1088.
- C₁₄H₈O₄N₂** Bis-[nitro-2-phenyl]-acetylen (Dinitro-2,2'-tolan), B. aus Nitro-2-benzaldichlorid, Synth. aus Dinitro-2,2'-stilben(-dichlorid), E., A., Redukt. 2 1209, 1214.
- Nitro-4-phenanthrenchinon-oxim-9(10), Einw. von Semicarbazid 1 281.
- C₁₄H₈O₅S** Anthrachinon-sulfonsäure-2, Überf. in Chlor-2-anthrachinon 3 3128.
- C₁₄H₈O₆N₂** Bis-[nitro-2-benzoyl] (Dinitro-2,2'-benzil), B. aus Dinitro-2,2'-tolan u. d. » γ -Dinitro-desoxybenzoin« von Golubeff, E., A., Nichtexistenz d. »-« von Popovici; Erkenn. von Golubeffs »*i*-Dinitro-benzil« als —, E., A. 2 1212, 1218.
- i*-Dinitro-benzil (von Golubeff), Erkenn. als Dinitro-2,2'-benzil 2 1212.
- C₁₄H₈O₈S₂** Anthrachinon-disulfonsäure-1,5, Überf. in Dichlor-1,5-anthrachinon 3 3129.
- Anthrachinon-disulfonsäure-1,8, Überf. in Dichlor-1,8-anthrachinon 3 3131.
- C₁₄H₉ON** Phenyl-4-benzoylcyanid, B. aus Diphenyl + Dicyan 2 2463.
- C₁₄H₉OCl** Phenyl-3-chlor-5-cumaron, B., E., A. 2 1864.
- Oxy-9-chlor-10-phenanthren, Einw. von K₂S 3 3246, 3253.

- C₁₄H₉OBr** Phenyl-2-brom-3-cumaron, B., E., A. 2 1859 Anm. 2.
 Phenyl-3-brom-2-cumaron, B., E., A., Redukt., Einw. von N₂O₃,
 Verh. geg. PBr₃ 2 1858 Anm. 1, 1859 Anm. 2.
 Phenyl-3-brom-5-cumaron, B., E., A. 2 1865.
- C₁₄H₉O₂N** Nitro-2-phenanthren, B. bei d. Nitrier. d. Phenanthrens,
 Trenn. von Isomer., E., A., Oxydat. 2 1490, 1496.
 Nitro-3-phenanthren, Ident. d. »γ-Nitro-phenanthrens« mit —; B. bei
 d. Nitrier. d. Phenanthrens, Trenn. von Isomer. 2 1489, 1494.
 Nitro-4-phenanthren, B. bei d. Nitrier. d. Phenanthrens, Trenn. von
 Isomer., Ident. d. »α-Nitro-phenanthrens« mit —, E., A., Oxydat., Redukt.
 2 1490, 1497.
 Nitro-9-phenanthren, Darst. dch. Nitrier. von Phenanthren, Trenn. von
 Isomer., Redukt. 2 1489, 1494, 1498.
 α-Nitro-phenanthren (von G. A. Schmidt), Ident. mit Nitro-4-phenanthren 2 1488, 1497.
 β-Nitro-phenanthren (von G. A. Schmidt), Erkenn. als Nitro-2-fluoren 2 1488.
 γ-Nitro-phenanthren (von G. A. Schmidt), Ident. mit Nitro-3-phenanthren 2 1489.
 Amino-1-anthrachinon, Einw. von Glycerin + H₂SO₄ 2 1656.
 Amino-2-anthrachinon, Diazotier. u. Überf. in Jod-2-anthrachinon 1 1088; Einw. von Glycerin + H₂SO₄ 2 1657.
 Amino-4-phenanthrenchinon, Darst., E., Redukt., Diazotier., Kondensat. mit o-Phenylendiamin 1 742.
 Phenanthrenchinon-oxim, Einw. von Semicarbazid 1 276.
 Benzol-[dicarbonsäure-1.2-phenylimid] (Phthal-anil), Darst., Einw. von P₂S₅ 3 3033.
- C₁₄H₉O₂Cl** [Phenyl-(oxy-2-chlor-4-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A., Einw. von POCl₃ u. PBr₃ 2 1864.
- C₁₄H₉O₂Br** [Phenyl-(oxy-2-brom-4-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A., Einw. von POCl₃ u. PBr₃ 2 1864.
- C₁₄H₉O₃N** Phenyl-3-nitro-2-cumaron, B., E., A. 2 1859 Anm. 2.
- C₁₄H₉O₃N₃** [β,δ-Dicyan-α-(carboxyl-oxy)-γ-butylen-α-carbonsäure]-[phenyl-imid], B., E., A., Spalt. 1 985.
- C₁₄H₉O₄N₃** Nitro-4-[phenanthrenchinon-dioxim], B., E., A. 1 742.
- C₁₄H₉O₄Cl** Chlor-4-diphenyl-dicarbonsäure-2.2', B. aus Trichlor-2.9.10-phenanthren bzw. Chlor-2-phenanthrenchinon; E., A. d. Ag-Salz. 3 3244, 3251.
- C₁₄H₉O₄Br₃** Bis-[acetyl-oxy]-1.3-tribrom-2.4.?-naphthalin, B., E., A. 2 1959.
- C₁₄H₉O₁₀N₅** Nitro-2-benzoesäure-[trinitro-2'.3'.5'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Verseif. 2 2364.
 Nitro-3-benzoesäure-[trinitro-2'.3'.5'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B. beim Nitrier. von *N-m*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, E. 2 2365.
 Nitro-4-benzoesäure-[trinitro-2'.3'.5'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A. 2 2367.
- C₁₄H₁₀ON₂** Anilino-2-oxo-3-indolenin (Isatin-anilid-2), B. aus Isatin-anil-2, E., Mol.-Gew., Alkylderiv., Salze 1 339.

Dioxo-2,3-[indol-dihydrid-2,3]-[phenyl-imid]-2 (Isatin-anil-2), B., E. A., Mol.-Gew., Isomerisat. zum Isatin-anilid-2, Alkylderiv., Salzbild., Kondensat. mit Oxy-3-thionaphthen **1** 339, 351.

Phenyl-2-imino-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1,3] (Phthalanil-imid), B., E., A., Alkylier **3** 3037.

Phenyl benzoyl-diazomethan (Azibenzil), Darst. von Diphenylketen aus —, Verb. mit letzter. **2** 1622; B. aus Benzil-hydrazon **2** 2209.

C₁₄H₁₀OCl₂ Diphenyl-chlor-acetylchlorid, Einw. von *N*-Phenyl-hydroxylamin **1** 373.

C₁₄H₁₀O₂N₂ Phenyl-2-oximino-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1,3] (Phthalanil-oxim), B., E., A. **3** 3039.

Diamino-1,2-anthrachinon, Kondensat. mit Oxalsäure **2** 1731.

Phenanthrenchinon-dioxim, Verh. geg. HCl **2** 1535.

[Indazoly]-2'-2-benzoesäure, B. aus Agnoto-benzaldehyd u. [*o*-Nitro-benzylamino]-2-benzoesäure, E., A. **2** 1969, 1976.

C₁₄H₁₀O₃N₂ [Acetyl-amino]-1-phenazoxon-3, B., E., A. **3** 3009.

[Acetyl-amino]-1-phenazoxon-6, B., E., A. **3** 3009.

Azoxy-2,2'-benzaldehyd, B. aus Agnoto-benzaldehyd, Umwandl. in [Oxy-3'-indazoly]-2'-2- u. [Indazoly]-2'-2-benzoesäure, Oxydat. zu Azo-2,2'-benzoesäure: Darst. aus [Nitro-2-benzaldehyd] diäthylacetal, photochem. Verh. **2** 1966, 1971.

[Oxy-3'-indazoly]-2'-2-benzoesäure, B. aus Agnoto-benzaldehyd bzw. Azoxy-2,2'-benzaldehyd, Oxydat. zu Azo-2,2'-benzoesäure, E., A., Lacton, Destillat. üb. Zinkstaub **2** 1967, 1972.

C₁₄H₁₀O₄N₂ *trans*-Bis- α,β -[nitro-2-phenyl]-äthylen (*trans*-Dinitro-2,2'-stilben), Verh. geg. Brom u. Chlor **2** 1211 Anm. 1, 1215.

[*o*-Nitrobenzal-amino]-2-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*m*-Nitrobenzal-amino]-2-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*p*-Nitrobenzal-amino]-2-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*o*-Nitrobenzal-amino]-3-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*m*-Nitrobenzal-amino]-3-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*p*-Nitrobenzal-amino]-3-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*o*-Nitrobenzal-amino]-4-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*m*-Nitrobenzal-amino]-4-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

[*p*-Nitrobenzal-amino]-4-benzoesäure, Schmp., Farbe **1** 1104.

Azo-2,2'-benzoesäure, B. aus Azoxy-2,2'-benzaldehyd bzw. [Oxy-3'-indazoly]-2'-2-benzoesäure **2** 1970.

C₁₄H₁₀O₄Br₂ Bis-[acetyl-oxy]-1,3-dibrom-2,4-naphthalin, B., E., A. **2** 1959.

C₁₄H₁₀O₄S Methyl-7-trioxy-2,3,4-thioxanthon, B., E., A., Trimethyläther **2** 2146.

C₁₄H₁₀O₅N₂ [Nitro-2-phenyl]-[nitro-2-benzyl]-keton (Dinitro-2,2'-desoxybenzoin), Erkenn. d. » γ -Dinitro-desoxybenzoin« von Golubeff als —; Oxydat. **2** 1212.

» α -Dinitro-desoxybenzoin« (von Golubeff), Erkenn. als Gemisch **2** 1212.

» γ -Dinitro-desoxybenzoin« (von Golubeff), Erkenn. als Dinitro-2,2'-Deriv. **2** 1212.

- Phenyl-1-[acetyl-oxy]-5-pyrazol-[carbonsäure-3-essigsäure-5-anhydrid], B., E., A., Aufspalt. 2 1569.
- $C_{14}H_{10}O_6N_2$ [Nitro-2-phenyl]-[nitro-2- α -oxy-benzyl]-keton (Dinitro-2,2'-benzoin), Bemerkk. zur Bild. aus Nitro-2-benzaldehyd u. Umwandl. in »Dinitro-2,2'-benzil« nach Popovici 2 1212.
- $C_{14}H_{10}O_8N_4$ Nitro-2-benzoesäure-[dinitro-2',3'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Verseif. 2 2361.
- Nitro-3-benzoesäure-[dinitro-2',3'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Nitrier. 2 2366.
- Nitro-4-benzoesäure-[dinitro-2',3'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A. 2 2367.
- Nitro-2-benzoesäure-[dinitro-2',3'-methoxy-4'-phenyl]-amid (B. 42, 1527 [190.], Erkenn. als Gemisch 2 2368 Anm.
- $C_{14}H_{11}ON$ Amino-2-oxy-9-anthracen, B., Einw. von Glycerin + H_2SO_4 2 1658 Anm.
- Methyl-10-oxo-9-[acridin-dihydrid-9.10] (*N*-Methyl-acridon), Überf. in Acridin 2 2060.
- $C_{14}H_{11}ON_3$ Dioxo-2.3-[indol-dihydrid-2.3]-phenylhydrazon-2, B. aus Indigrot-anil-2, E. 1 355.
- $C_{14}H_{11}OCl$ Diphenyl-acetylchlorid, Darst., Einw. *tert.* Basen, Verh. beim Erhit. 2 1620.
- $C_{14}H_{11}O_2N$ α -Phenyl- β -[nitro-4-phenyl]-äthylen (Nitro-4-stilben), Darst., E., A., Dihaloide, Redukt. 1 1109.
- α, β -Diphenyl- α -nitro-äthylen (*trans*-Nitro-7-stilben), Addit. von Alkalimethylat u. Rückbild. aus d. stereoisom. Methyl-[α, β -diphenyl- β -nitro-äthyl]-äthern; Darst., E., A., Isomerisat. 2 2013, 2016.
- stereoisom.* α, β -Diphenyl- α -nitro-äthylen (*cis*-Nitro-7-stilben), Addit. von Alkalimethylat u. Rückbild. aus d. stereoisom. Methyl-[α, β -diphenyl- β -nitro-äthyl]-äthern; Darst., E., A., Isomerisat. 2 2013, 2016.
- Amino-4-dioxy-9.10-phenanthren, B., E., A. d. Hydrochlorids 1 743.
- $C_{14}H_{11}O_2N_3$ Methyl-3-[α -naphthalin-azo]-4-oxy-5-*i*-oxazol, B., E., A. 1 247; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 477.
- Methyl-3-[β -naphthalin-azo]-4-oxy-5-*i*-oxazol, B., E., A. 1 248; Einw. von Hydrazin u. Phenylhydrazin 1 478.
- Diphenyl-1.4-dioxo-3.5-[triazol-1.2.4-tetrahydrid] (Diphenyl-1.4-urazol), Einw. von Anilin 1 572.
- $C_{14}H_{11}O_2Cl$ Benzoessäure-[methyl-4-chlor-2-phenyl]-ester, B., E. 1 801.
- $C_{14}H_{11}O_2Br$ Benzoessäure-[α -brom-benzyl]-ester, B. aus Benzaldehyd u. Brom 2 1639 Anm. 4.
- $C_{14}H_{11}O_1N$ Dimethyl-5.5-benzoylen-1.2-oxo-4-[pyrrol-dihydrid-4.5]-carbonsäure-3. — Äthylester, B., E., A., Spalt., Redukt. 1 70.
- $C_{14}H_{11}O_6N_3$ Nitro-2-benzoesäure-[nitro-2'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Verseif. 2 2365.
- Nitro-3-benzoesäure-[nitro-2'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Nitrier. 2 2366.
- Nitro-4-benzoesäure-[nitro-2'-methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A. 2 2367.

- C₁₄H₁₂ON₂** Dibenzoyl-hydrazon (Benzil-hydrazon). Konstitut., Oxydat. zu Phenyl-benzoyl-diazomethan, Verh. beim Erhitz. 2 2200, 2206.
- C₁₄H₁₂ON₁** Methyl-3-[α -naphthalin-azo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 477.
Methyl-3-[β -naphthalin-azo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 478.
- C₁₄H₁₂O₂N₂** [Acetyl-amino]-1-phenazoxin, B., E., A., Salze, Oxydat. 3 3007.
Diphenyl-dialdehyd-2,2'-dioxim, B., E., A. 2 2304.
[α -Phenyl- β -benzal-hydrazino]-ameisensäure. — Äthylester, B., E., Verseif. 2 1583.
- C₁₄H₁₂O₂N₁** Phenyl-1-anilino-4-dioxo-3,5-[triazol-1,2,4-tetrahydrid], B. aus Phenyl-1-urazol + Anilin u. aus Diphenyl-1,4-semicarbazid 1 572.
- C₁₄H₁₂O₃N₂** Nitro-4-[acetyl-amino]-5-acenaphthen, B., E., A., Überf. in Methyl-2-[acenaphthimidazol-4,5], Verseif., Einw. von alkoh. KOH 3 2856.
 α, β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[naphthyl-1-hydrazon] (α -Naphthalinazo-acetessigsäure). — Äthylester, Einw. von NH₂.OH 1 247.
 α, β -Dioxo-*n*-buttersäure- α -[naphthyl-2-hydrazon] (β -Naphthalinazo-acetessigsäure). — Äthylester, Einw. von NH₂.OH 1 248.
- C₁₄H₁₂O₄N₂** α, β -Diphenyl- α, β -dinitro-äthan, Einw. von NaOCH₃ 2 2013, 2016.
[*o*-Nitro-benzylamino]-2-benzoesäure, Überf. in [Indazolyl-2']-2-benzoesäure, B., E., Redukt. 2 1969, 1977.
Nitro-2-benzoesäure-[methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Nitrier. 2 2362.
Nitro-3-benzoesäure-[methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Nitrier. 2 2363.
Nitro-4-benzoesäure-[methoxy-4'-phenyl]-amid, B., E., A., Nitrier. 2 2363.
- C₁₄H₁₂O₅N₂** Agnato-benzaldehyd, Einw. von NaOH 2 1966.
- C₁₄H₁₂O₆N₂** Phenyl-1-[acetyl-oxy]-5-pyrazol-carbonsäure-3-essigsäure-4, B., E., A. von Estern 2 1568.
- C₁₄H₁₃ON** [Phenyl-*p*-tolyl-keton]-oxim No. I, Photochem. Umlager., Schmp. 1 666.
[Phenyl-*p*-tolyl-keton]-oxim No. II, Photochem. B. aus d. Stereoisom., Schmp. 1 666.
[Acetyl-amino]-5-acenaphthen, Darst., Schmp., A., Nitrier. 3 2856.
[Phenyl-essigsäure]-anilid, B. aus Phenylketen 1 537.
- C₁₄H₁₃O₂N** [Äthoxy-2-naphthyl-1]-oxy-acetonitril, B., E., A. 2 2098.
Phenyl-[methoxy-4-phenyl]-[keton-oxim] No. I, Photochem. Umlager., Schmp. 1 666.
stereoisom. Phenyl-[methoxy-4-phenyl]-[keton-oxim] No. II, Photochem. B. aus d. Stereoisom., E. 1 667.
[Diphenylmethyl-amino]-ameisensäure. — [Diphenylmethyl]-amin-Salz, B., E., A., Überf. in Tribenzhydrylamin 3 3483.
Benzoessäure-[methoxy-4-phenyl]-amid (*N*-Benzoyl-*p*-anisidin), Vergl. d. Nitrier. d. — u. d. isom. *N*-[Nitro-benzoyl]-*p*-anisidine 2 2363.

- $C_{14}H_{13}O_2N_3$ Amino-3-[acetyl-amino]-1-phenazoxoniumhydroxyd, B., E.: A. von Salzen, Verss. zur Entamidier. 3 3010.
- $C_{14}H_{13}O_7Cl$ [Tris-acetyloxy-2.3.4-phenyl]-[chlor-methyl]-keton (Chloraceto-4-pyrogallol-triacetat), B., E., A., Oxydat., Einw. von NaJ 2 1550.
- $C_{14}H_{13}O_7J$ [Tris-acetyloxy-2.3.4-phenyl]-[jod-methyl]-keton (Jodaceto-4-pyrogallol-triacetat), B., E., A., Verb. mit Hexamethylen-tetramin 2 1550.
- $C_{14}H_{14}ON_2$ Dimethyl-4.4'-azoxybenzol, Einw. von H_2SO_4 2 1967 Anm. 2.
Dimethyl-3.4-benzochinon-1.2-phenylhydrazon-2, B., Schmp. 2 2498.
Dimethyl-4.5-benzochinon-1.2-phenylhydrazon-1, B., Redukt. 2 2498.
- $C_{14}H_{14}O_2N_2$ Methyl-4-gyrolon, B., E., A., Einw. von $POCl_3$ 1 81, 86.
Bis-[phenyl-nitroso-methan] (Bis-nitrosylbenzyl), Verh. in Lsgg., Beziehh. zum *N*-Benzyl-nitroso-hydroxylamin 3 3066.
Base $C_{14}H_{14}O_2N_2$, B. aus Succinyl-acetessigester-hydrat u. Phenylhydrazin, E., A., Mol.-Gew. 2 2425.
- $C_{14}H_{14}O_3S$ Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-2'-phenyl]-ester, Konstitut. d. Nitrier-Prod. 3 3736.
- $C_{14}H_{14}O_4N_2$ Dioxy-2.4-dimethoxy-2'.4'-azobenzol (Azoresorcin-dimethyläther), B., E., A., Methylier. 2 2387.
Methyl-5-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4-propionsäure-3(?).—Äthylester, B. aus Succinyl-acetessigester-hydrat u. Phenylhydrazin, E., A. 2 2425.
- $C_{14}H_{14}O_4N_4$ Bis-diazo-4.4'-dimethoxy-3.3'-diphenyl, Thermochem. üb. B. d. Na_2 -Salz. 2 2442.
Dimethoxy-3.3'-diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-4.4'.—Dichlorid, Thermochem. üb. B., Einw. von NaOH u. Kuppel. mit β -Naphthol 2 2442.
- $C_{14}H_{14}N_2S$ *N*-Phenyl-*N'*-benzyl-thioharnstoff, B. aus Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2 + Benzylamin, E. 1 570.
- $C_{14}H_{14}N_2S_2$ Methylthio-3-benzochinon-1.4-imid-1-[methylthio-4'-phenylimid], B., E.; A. d. Hydrochlorids, Spalt., Einw. von *p*-Toluidin, Redukt. 1 614, 620.
- $C_{14}H_{15}ON_3$ Methyl-1-diphenyl-2.4-semicarbazid, B., E., A., Einw. von $CSCl_2$ 1 578.
Methyl-2-diphenyl-1.4-semicarbazid, B., E., A. 1 578.
Phenyl-1-benzyl-4-semicarbazid, B., E. 1 571.
- $C_{14}H_{15}O_2N_3$ [Äthoxy-2-naphthalin-aldehyd-1]-semicarbazon, B., E., A. 2 2097.
- $C_{14}H_{15}O_3J$ Phenyl-[methyl-2-methoxy-5-phenyl]-jodiniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 2 1711.
Phenyl-[methyl-3-methoxy-6-phenyl]-jodiniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 2 1709.
- $C_{14}H_{15}O_3N$ Benzol-[dicarbonsäure-1.2-(γ,γ -dimethyl- β -oxo-*n*-butyl)-imid] (ω -Phthalimido-pinakolin), B., E., A., Aufspalt. 2 2070.

$C_{14}H_{15}N_3S$ Methyl-1-diphenyl-2.4-thiosemicarbazid, B., E., A., Umlager., Einw. von $COCl_2$ 1 575.

Methyl-2-diphenyl-1.4-thiosemicarbazid, B. aus Methyl-1-diphenyl-2.4-thiosemicarbazid, E., Einw. von $COCl_2$ 1 575.

$C_{14}H_{15}ON_2$ Äthyl-[amino-4-anilino-2-phenyl]-äther (Amino-2-äthoxy-4-diphenylamin, Bohnsche Base), Kondensat. mit Aceanthren- u. Acenaphthen-chinon 1 854.

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Diamino-4.4'-dimethoxy-3.3'-diphenyl (Di-*o*-anisidin), Thermochem. über Diazotier., Einw. von NaOH u. Kappel. mit β -Naphthol 2 2442.

$C_{11}H_{16}N_2S_2$ Methyl-[amino-3-(methylthio-4'-anilino)-6-phenyl]-sulfid ([Methylthio-4-phenyl]-[amino-4'-methylthio-2'-phenyl]-amin), B. aus u. Reoxydat. zum Farbstoff $C_{14}H_{14}N_2S_2$ (aus Methyl-[amino-4-phenyl]-sulfid), E., A., Mol.-Gew., Salze, Acetylverb., Methylier., Einw. von Phenanthrenchinon, CS_2 , *o*-Xylylendibromid 1 614, 623.

$C_{11}H_{17}O_2N$ Benzoesäure-[methyl-2-oxo-5-cyclo-hexyl]-amid, B., E., A. 2 2563.

$C_{14}H_{17}O_2N$ β -[Methylendioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure- α , α -(dimethoxy-äthyl)-amid] ([Piperonyl-acrylsäure]-*tert*-butylamid), B., E., A., Dibromid 3 3728.

β -[Methylendioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-(α -methoxy-*n*-propyl)-amid] ([Piperonyl-acrylsäure]-*sek*-butylamid), B., E., A., Dibromid 3 3727.

β -[Methylendioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-(β -methoxy-*n*-propyl)-amid] ([Piperonyl-acrylsäure]-*i*-butylamid, Fagaramid), Isolier. aus d. Wurzelrinde von *Fagara xanthoxyloides*, E., A., Konstitut., Synth., Dibromid, Spalt., Oxydat., Verseif., »Alkaloid-Rkk., physiol. Wirk. 3 3717.

β -[Methylendioxy-3.4-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-*n*-butylamid] ([Piperonyl-acrylsäure]-*n*-butylamid), B., E., A., Dibromid 3 3727.

$C_{14}H_{17}O_4N$ Dimethyl-1.2-[bis-acetyl-amino]-4-[acetyl-oxy]-5-benzol, B., E., A., Verseif. 2 2500.

Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-2-(γ , γ -dimethyl- β -oxo-*n*-butyl)-amid] (Pinakolyl-phthalamidsäure), B., E., A., Spalt. 2 2071.

$C_{14}H_{17}O_5N$ Phenyl-[bis-(α -carboxy-äthyl)-amino]-essigsäure (*C*,*C'*-Dimethyl-*C''*-phenyl-nitrilo-triessigsäure), B., E., A. 1 39.

$C_{14}H_{18}ON_2$ Methyl-4-*tert*-butyl-3-phenyl-1-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A. 2 2075.

$C_{14}H_{18}O_5Hg$ β -Phenyl- β -[*n*-propyl-oxy]- α -[acetyloxy-mercuri]-propionsäure. — Methylester, B., E., A., Verseif. 1 1051.

β -Phenyl- β -[*i*-propyl-oxy]-[acetyloxy-mercuri]-propionsäure. — Methylester, B., E., A., Verseif. 1 1052.

$C_{14}H_{19}O_2N$ Methyl-2-*n*-propyl-1-methylendioxy-6.7-[*i*-chinolintetrahydrid-1.2.3.4] (α -*n*-Propyl-hydrohydrastinin), B., E.; A. von Salzen; Jodmethylat 2 2358.

Methyl-2-*i*-propyl-1-methylenedioxy-6,7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4], (α -*i*-Propyl-hydrohydrastinin), B., E.; A. von Salzen; Jodmethylat 2 2358.

C₁₁H₁₉O₅N Propionsäure-[(propionyl-oxy)-4-dimethoxy-2,5-phenyl]-amid, B., E., A. 2 2296.

C₁₄H₁₉O₅Cl α -Aceto-chlorglykose, B. aus α -Pentaacetyl-glykose (Fischer, Armstrong), vgl. dazu 2 1899.

β -Aceto-chlorglykose, B. aus α -Pentaacetyl-glykose, E., Überf. in Tetraacetyl-methylglykosid 2 1900.

C₁₄H₁₇O₅Br α -Aceto-bromglykose, B. aus α -Pentaacetyl-glykose (Fischer, Armstrong), vgl. dazu 2 1899.

β -Aceto-bromglykose, Einw. auf Salicylaldehyd-*N*-phenyloxim 1 767; B. aus α - β -Pentaacetyl-glykose, E. 2 1901.

C₁₄H₂₀O₂N₄ *N*-Phenacyl-hexamethylentetramoniumhydroxyd, B., E., A. d. Chlorids u. Bromids; Überf. in ω -Amino-acetophenon 2 1545.

C₁₄H₂₀O₆Hg₂ β -Phenyl- β -methoxy- α -hydroxymercuri-propionsäure- $[\beta$ -methoxy- γ -hydroxymercuri-*n*-propyl]-ester. — Dichlorid, B., E., A. 1 1055.

C₁₄H₂₆O₂N₆ Disemicarbazon d. Diketons C₁₂H₂₀O₂ (aus Caryophyllen), B., E., A. 3 3675.

C₁₄H₃₀O₂N₂ *cyclo*-Octadien-5,7-bis-[trimethyl-ammoniumhydroxyd-1,4], B., E., A. von Salzen, Umwandl. in *cyclo*-Octatetraen 3 3440.

14 IV

C₁₄H₅O₆N₂Cl Dinitro-3,7-chlor-2-phenanthrenchinon, B., E., A., Kondensat. mit *o*-Phenylendiamin 3 3245, 3252.

C₁₄H₆O₂N₂Br₄ [Amino-2'-dibrom-3',5'-phenyl]-3-oxo-1-dibrom-5,7-[benzoxazin-2,4], B., E., A. 1 430.

C₁₄H₇O₈N₂Cl Dinitro-5,4'-chlor-4-diphenyl-dicarbonssäure-2,2', B., E., A. 3 3252.

C₁₄H₈ON₂Br₂ [*p*-Brom-phenyl]-2-[brom-imino]-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1,3] ([Phthal-*p*-bromanil]-bromimid), B., E., A., Dibromid 3 3040.

C₁₄H₈ON₂Br₄ [*p*-Brom-phenyl]-2-[brom-imino]-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1,3]-dibromid ([Phthal-*p*-bromanil]-bromimid-dibromid), B., E., A. 3 3039.

C₁₄H₈ON₄S₂ Dirhodan-4,4'-azoxybenzol, B., E., A., Redukt. 3 3642.

C₁₄H₈OCIBr Phenyl-3-chlor-2-brom-5-cumaron, B., E., A. 2 1865.

C₁₄H₈O₂NCl Chlor-2-phenanthrenchinon-9,10-oxim-9(10), B., E., A., Rk. mit Semicarbazid 3 3250.

C₁₄H₈O₇N₂S Benzol-carbonsäure-1-[thiolarbonsäure-2-(*o,p*-dinitro-phenyl)-ester]. — Methylester, B., E., A. 3 3031.

C₁₄H₈ONS Benzol-carbonsäure-1-[thion-carbonsäure]-2-phenylimid (Thio-phthalanil), B., E., A., Einw. von NaOH, Na₂S, Anilin, Harnstoff, NH₂.OH; Überf. in [*o*-Carboxy-phenyl]-2-benzthiazol, Bromier. 3 3033.

C₁₄H₈O₂NS [*o*-Carboxy-phenyl]-2-benzthiazol, B., E., A., Salze, Ester, CO₂-Abspalt. 3 3035.

$C_{14}H_{10}O_1N_2Cl_2$ *trans*-Bis- α,β -[nitro-2-phenyl]- α,β -dichlor-äthan (*trans*-Dinitro-2,2'-stilben-dichlorid), B., E., A., H₂O-Abspalt. 2 1215.

$C_{14}H_{10}O_1J_2Sn$ Dijodzinn-bis-2,2'-benzoesäure. — Diäthylester, B., E., A. 2 2331.

$C_{14}H_{11}ON_3S$ Diphenyl-1,4-oxo-5-thio-3-[triazol-1,2,4-tetrahydrid] (Diphenyl-1,4-thio-5-urazol), Erkenn. als Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2 1 561.

Diphenyl-1,4-endoxy-3,5-mercapto-5-[triazol-1,2,4-dihydrid-1,5], Entsteh. bei d. Einw. von $COCl_2$ auf Diphenyl-2,4-thiosemicarbazid; B. aus Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2 (\Rightarrow Diphenyl-1,4-thio-5-urazol), Verh. geg. Jod, Arylamine u. -hydrazine, Dimethylsulfat; Verss. zur Umlager. 1 561, 569, 581; B. aus Diphenyl-2,4-thiosemicarbazid-[carbonsäure-1-äthylester], E. 2 1589.

Diphenyl-1,4-oxo-5-mercapto-3-[triazol-1,2,4-dihydrid-1,5], B. aus Diphenyl-1,4-endothio-3,5-methylthio 5-[triazol-1,2,4-dihydrid-1,5], E., A., Oxydat. 1 566, 580; B. aus [Thion-kohlensäure]-anilid-[β -phenyl- β -carbanilino-hydrazid] u. Diphenyl-1,4-thiosemicarbazid-[carbonsäure-1-äthylester], E., Oxydat. 2 1577.

Phenyl-3-[phenyl-imino]-2-oxo-5-[thiobiazol-1,3,4-tetrahydrid] (Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2), Erkenn. d. »Diphenyl-1,4-thio-5-urazols« als —: E., A. d. Verb. mit $CHCl_3$, d. Hydrochlorids u. Na-Salz.; Isomerisat. zu Diphenyl-1,4-endoxy-3,5-mercapto-5 [triazol-1,2,4-dihydrid-1,5]; Verh. geg. Jod, Anilin, Benzylamin u. Phenylhydrazin; Methylier. 1 561, 569, 583.

$C_{14}H_{11}O_2NCl_2$ α -Phenyl- β -[nitro-4-phenyl]- α,β -dichlor-äthan (Nitro-4-stilben-dichlorid), B., E., A. 1 1110.

$C_{14}H_{11}O_2NBr_2$ α -Phenyl- β -[nitro-4-phenyl]- α,β -dibrom-äthan (Nitro-4-stilben-dibromid), B., E., A. 1 1110.

$C_{14}H_{11}O_2NS$ Benzol-carbonsäure-1-[thion-carbonsäure]-2-anilid (Thio-phthalanilsäure), B., E., Überf. in Thio-phthalanil 3 3034.

$C_{14}H_{11}O_3NBr_2$ Essigsäure-[acetyl-oxy]-3-dibrom-2,4-naphthyl-1-amid, B., E., A. 2 1965.

$C_{14}H_{13}O_2Br_2S_2$ Bis-[methyl-3-oxy-4-brom-5-phenyl]-disulfid, B., E., A., Diacetylverb. 1 189.

Bis-[methyl-3-oxy-6-brom-5-phenyl]-disulfid, B., E., A., Dibenzoylverb. 1 420.

$C_{14}H_{13}O_7N_2S$ Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-2'-dinitro-4,6'-phenyl]-ester, B., E., A. 3 3736.

»Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[methyl-2-dinitro-4,6-phenyl]-ester« (von Reverdin u. Crépieux, Verschiedenh. vom wirkl. — 3 3736.

$C_{14}H_{12}O_{12}N_4As_2$ Oxalsäure-bis-[nitro-4-anilid-arsinsäure-2], B., Redukt. u. Überf. in *o*-Arsanilsäure 3 3306.

$C_{14}H_{13}ON_2Cl$ Methyl-4-chlor-3-gyrlon, B., E., A. 1 87.

$C_{14}H_{13}O_3NS$ Benzolsulfonyl-1-[indol-dihydrid-2,3], B., E., A. 2 2160.

- $C_{14}H_{13}O_2N_3S$ Amino-3-[acetyl-amino]-1-phenazthioniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen **3** 3014.
 Diphenyl-1.4-thiosemicarbazid-carbonsäure-1. — Äthylester, B., E., A., Umwandl. in Diphenyl-1.4-oxo-5-mercapto-3-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5] **2** 1580.
 Diphenyl-2.4-thiosemicarbazid-carbonsäure-1. — Äthylester, B. aus Diphenyl-2.4-thiosemicarbazid u. Chlor-ameisensäureester; E., Umwandl. in Diphenyl-1.4-endoxy-3.5-mercapto-5-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5] **2** 1579.
- $C_{14}H_{14}O_4N_4S$ Schwefelsäure-bis-[benzoyl-hydrazid], B., E., A. d. Na-Salz. **1** 402.
- $C_{14}H_{14}O_5N_2S_2$ Bis-methylsulfonyl-4.4'-azoxybenzol, B., E., A. **1** 625.
- $C_{14}H_{14}O_8N_2As_2$ Oxalsäure-bis-[anilid-arsinsäure-2]. B., E., A., Überf. in *o*-Arsanilsäure **3** 3307.
- $C_{14}H_{17}O_3NBr_2$ β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]- α,β -dibrom-propionsäure-[α,α -dimetho-äthyl]-amid ([Piperonyl-acrylsäure]-*tert*-butylamid-dibromid), B., E., A. **3** 3728.
 β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]- α,β -dibrom-propionsäure-[α -metho-*n*-propyl]-amid ([Piperonyl-acrylsäure]-*sek*.-butylamid-dibromid), B., E., A. **3** 3728.
 β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]- α,β -dibrom-propionsäure-[β -metho-*n*-propyl]-amid (Fagaramid-dibromid), B., E., A. **3** 3719.
 β -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]- α,β -dibrom-[propionsäure-*n*-butylamid] ([Piperonyl-acrylsäure]-*n*-butylamid-dibromid), B., E., A. **3** 3727.
- $C_{14}H_{17}O_3N_3S$ [Dimethyl-2'.4'-äthyl-3'-pyrrol]-azo-4-benzol-sulfonsäure-1, B., E., A., Redukt. **3** 3316.
- $C_{14}H_{17}O_6NHg_2$ α -[Bis-(acetyloxy-mercuri)-2-anilino]-*n*-butter-säure. — Äthylester, B., E., A., Umsetz. mit Salzen, Verseif. **2** 1308.
- $C_{14}H_{17}O_6N_3S_2$ Leuko-tolyldamin-disulfonsäure, B., E., A. **3** 3177.

C_{15} -Gruppe.

- $C_{15}H_{24}$ Caryophyllen, Konstitut. d. akt. Caryophyllene u. Abbau zu *monoeycl.* Derivv.: Kritik d. Deußenschen Auffass. als Naphthalin-Derivv.; Einw. von Ozon; Definit. von *terp.*- u. *lim.*-; Vergl. d. — u. Pinen-Derivv. **3** 3657.
lim.-Caryophyllen, Konstitut., Abbau **3** 3658.
terp.-Caryophyllen, Konstitut., Abbau **3** 3658.
 Deußensches (*l*-)Caryophyllen, Überf. in d. Bis-hydrochlorid vom Schmp. 68—69° u. in »regeneriert. Caryophyllen« **3** 3660, 3677.
 Regeneriert. Caryophyllen, Umwandl. d. Deußenschen Caryophyllens in d. Bis-hydrochlorid vom Schmp. 68—69° u. in — **3** 3660, 3677.
 Evoden, Vork., E., A. **3** 2886.
 Humulen, Einw. von Ozon **3** 3678 Anm. 2.
 Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Vork. im äther. Öl aus Guayule-Kautschuk, E., A. **2** 2325.

C₁₅H₂₀ Pentadekanaphthen, B. bei d. Polymerisat. d. Äthylens, E., A. 3 2982.

C₁₅H₃₂ *n*-Pentadecan, B. bei Einw. von Mg auf Br.[CH₂]₅.Br 2 1925.

15 II

C₁₅H₈O₄ Anthrachinon-carbonsäure-1, Darst. aus Amino-1-anthra-
chinon, Überf. in Pyridazon- u. Oxazon-anthron 1 128; B. aus Ace-
anthren-chinon-1,2, E., A. 1 209, 852; B. aus [Benzanthron-1,9] 2 1666.

C₁₅H₈O₈ [*m,p*-Dioxy-phenyl]-2-dioxy-3,7-[benzopyron-1,4-chinon-
5,8] (Querceton), B., E., A., Tetrabenzoyl-Deriv., Alkali-Schmelze,
acetylier. Redukt. 3 3488.

C₁₅H₉N₃ Phenantriazin-1,2,4, Definit., Derivv. 1 276.

C₁₅H₁₀O Phenyl-[phenyl-acetylenyl]-keton (Phenyl-benzoyl-
acetylen), Spektrochem. Verh. 2 1291.

C₁₅H₁₀O₂ Methoxy-3-[phenanthoylen-4,5-oxyd] (Morphenol-methyl-
äther), B., E., A. 2 2757.

Anthracen-carbonsäure-9 (*ms*-Anthroesäure), Darst., E., A., Chlorid,
Oxydat., Konstitut. 1 205, 208.

Phenanthren-carbonsäure-9, B. aus Phenanthren + Oxalylechlorid, E.,
A., Oxydat. 1 207.

Benzoyl-2-cumaron, Synth. von —-Derivv. 3 3216.

C₁₅H₁₀O₅ Xanthen-dicarbonsäure-2,2, B. aus Xanthen u. Oxalylechlorid,
E., A., Na-Salz 1 858.

Diphenylketon-dicarbonsäure-4,4', Darst., Einw. von PCl₅ 2 1632.
— Dimethylester, Einw. von PCl₅ 2 1645.

C₁₅H₁₀O₇ [*m,p*-Dioxy-phenyl]-2-trioxy-2,5,7-[benzopyron-1,4]
(Quercetin), Anthocyanin-artig. Oxydat.-Prod. d. — 3 3487.

[Carboxyl-oxy]-2-benzoesäure-[carboxyl-2-phenyl]-ester. —
Äthylester. ([*O*-Carbäthoxy-salicylo]-salicylsäure), B., E., A.,
Mol.-Gew., Verseif., Einw. von NH₃. — Methylester, B., E., A. 1 436.

C₁₅H₁₀O₈ [*m,p*-Dioxy-phenyl]-2-tetraoxy-3,5,7,8-[benzopyron-
1,4] (Pentaoxy-5,7,8,3',4'-flavonol), B., E., A., Acetylderiv., Me-
thylher. 3 3490.

C₁₅H₁₁N Phenyl-2-chinolin, Konstitut. d. Pseudobase aus —: Darst. d.
Jodmethyllats; B. aus d. Oxy-4-Deriv. 2 2671, 2677.

C₁₅H₁₂O Methyl-5-phenyl-2-cumaron, B., E., A. 2 1858.

Methyl-6-phenyl-2-cumaron, B., E., A. 2 1862.

Methyl-5-phenyl-3-cumaron, B., E., A., Redukt., Bromier. 2 1857.

Methyl-6-phenyl-3-cumaron, B., E., A., Bromier. 2 1861.

Phenyl-cinnamenyl-keton (Benzal-acetophenon, Chalkon), Kon-
densat. mit Acetyl- u. Benzoyl-essigester; B. aus β -Phenyl- α,γ -dibenzoyl-
n-buttersäureester 1 969; spektrochem. Verh. 2 1291; Verlauf d. Beck-
mannschen Umlager. beim — 2 1533.

C₁₅H₁₂O₂ Dimethyl-3,6-xanthon, Darst., E., A., Einw. von C₆H₅.MgBr
3 3507.

Dibenzoyl-methan (ω -Benzoyl-acetophenon), Kondensat. mit Benz-
aldehyd u. B. aus Benzal-bis- — 1 974.

[Phenyl-3-oxy-6-phenyl]-essigsäure]-lacton, Einw. von
PBr₃ u. P₂S₅ 2 1857.

- [Phenyl-methyl-4-oxy-2-phenyl)-essigsäure]-lacton, Erkenn. d. Lactone aus Mandelsäure + *m*-Kresol als —, Synth. aus Methyl-4-oxy-2-benzaldehyd + Phenyl-chlor-essigsäure, Einw. von POCl_3 u. PBr_3 2 1860.
- C₁₅H₁₂O₃** [(*γ*-Oxo- α -oxy-*n*-butyl)-8-naphthalin-carbonsäure-1]-lacton (Naphthalid-1,8-yl)- β -aceton), Oxydat. 2 2785.
- [Oxy-2-phenyl)-(methoxy-2'-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A. 2 2616.
- [Oxy-2-phenyl)-(methoxy-4'-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A., Verh. geg. PBr_3 u. P_2S_5 2 1862; Erkenn. als [Oxy-4-phenyl]-[methoxy-1'-phenyl]-acetonitril 2 2598.
- C₁₅H₁₂O₅** [Dioxy-2,4-phenyl]-[dioxy-3',4'-cinnamenyl]-keton (Tetraoxy-2,4,3',4'-chalkon, Butein), Synth., E., A., Tetraacetylderiv., Methylenäther 3 3502.
- C₁₅H₁₄O** Methyl-5-phenyl-3-cumaran, B. aus Methyl-5-phenyl-3-cumaron, E. 2 1857.
- Methyl-6-phenyl-3-cumaran, B., E., A., Bromier., Aufspalt. 2 1861.
- Methyl-3-[α -phenyl-vinyl]-6-phenol (α -*m*-Kresyl-styrol), B., E., A. 2 1861.
- Dibenzylketon (α, α' -Diphenyl-aceton), B. aus Diphenyl-1,3-dioxo-2,4-cyclo-butan; E., A. d. Semicarbazons 1 534, 540.
- Di-[methyl-4-phenyl]-keton (Di-*p*-tolylketon), Oxydat. 2 1632.
- Phenyl-[äthyl-4-phenyl]-keton, B. aus Äthylbenzol + Benzoylchlorid, E. 2 2462.
- Phenyl-[β -phenyl-äthyl]-keton (ω -Benzyl-acetophenon), Spektrochem. Verh. 2 1291.
- C₁₅H₁₄O₂** [*p*-Methoxy-phenyl]-3-cumaran (von Werner), Erkenn. als Dimethoxy-2,4'-stilben 2 1841.
- Methyl-[(*p*-oxy-cinnamenyl)-2-phenyl]-äther (Oxy-4-methoxy-2'-stilben), B. aus *O*-Methyl cumarsäure-dibromid u. Phenol; Erkenn. von Werners »[*p*-Oxy-phenyl]-3-cumaran« als —: E., A., Äther u. Ester, Redukt., Oxydat., Synth. 2 1838, 1843.
- [*p*-Phenyl-äthyl]-4-benzoesäure (Dibenzyl-*p*-carbonsäure), B. aus Dibenzyl u. Oxalylechlorid, E., A. 1 857.
- Essigsäure-[diphenyl-methyl]-ester (Benzhydrol-acetat), B. aus *symm.* Tetraphenyl-diphenoxy-äthan, E., A., Verseif. 2 2554.
- C₁₅H₁₄O₃** Bis-[methoxy-4-phenyl]-keton (Dimethoxy-4,4'-benzophenon), Rk. mit Hydrazin 2 2200, 2209.
- C₁₅H₁₄O₄** [Oxy-4-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-essigsäure, B., E., A., CO-Abspalt., NH_4 -Salz 2 2599.
- C₁₅H₁₄N₂** [Bis-benzyl-amino]-ameisensäurenitril (Dibenzyl-cyanamid), B., E., A., Verseif. 3 3152.
- C₁₅H₁₅N** Dimethyl-9.10-[acridin-dihydrid-9.10], B. aus d. Carbon-säure-9, E., A. 2 2058.
- C₁₅H₁₆O₂** Methyl-[β -(*p*-oxyphenyl-äthyl)-2-phenyl]-äther (Oxy-4-methoxy-4'-dibenzyl), B., E., A., Methylier., Benzoyl- u. *p*-Nitrobenzoyl-Deriv., Oxydat. 2 1847.
- Bis-[methoxy-4-phenyl]-methan, B. aus [Dimethoxy-4,4'-benzophenon]-ketazin 2 2210.

- $C_{15}H_{16}O_{10}$ Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ (Trioxo-2.4.6-cyclo-hexan-dicarbon-säure-1.3-[α -oxo-propionsäure]-5-diäthylester?), B., E., A., CO_2 -Abspalt. 2 1883.
- $C_{15}H_{16}N_4$ [α -Oxo-propionaldehyd]-bis-phenylhydrazon (Methylgly-oxal-phenylosazon), B. aus [α -Oximino-propionaldehyd]-phenylhydrazon, E., A. 1 244; Überf. d. Phthalsäure-[β oxo- γ -brom- n -propyl]-imids in —, E. 2 1908.
- $C_{15}H_{22}O_2$ Essigsäure-[η -phenyl- n -heptyl]-ester, B., E., A. 3 2879.
- $C_{15}H_{24}O$ Sesquiterpenalkohol(?) $C_{15}H_{24}O$, Isolier. aus Guayule-Kautschuk, E., A. 2 2324.
- $C_{15}H_{24}O_6$ Caryophyllen-diozonid, B., E., A., Zers. 3 3660.
- $C_{15}H_{26}Cl_2$ Caryophyllen-bis-hydrochlorid, B. aus *terp.*- u. *lim.*-Caryophyllen, sowie aus Deußenschem Caryophyllen, Konstitut., Umwandl. in »regeneriert. Caryophyllen« 3 3660, 3677.
- $C_{15}H_{27}N$ Base $C_{15}H_{27}N$, B. aus blauem Caryophyllen-nitrosit, E., A. 3 3678.
- $C_{15}H_{31}Cl$ α -Chlor- n -pentadecan, B., E., A., Einw. von Anilin 2 1472.
- $C_{15}H_{33}N$ n -Pentadecylamin, Überf. in Pentadecylchlorid 2 1471.
- 15 III
- $C_{15}H_7O_2N$ Anthrachinon-nitril-1, B., Schmp., Verseif. 1 129.
- $C_{15}H_7O_3N$ Anhydro-[anthrachinon-9.10-oxim-9-carbonsäure-1] (Oxazon-anthron), B., E., A. 1 129.
- $C_{15}H_8O_2N_2$ Anhydro-[anthrachinon-9.10-hydrazon-9-carbonsäure-1] (Pyridazon-anthron), B., E., A. 1 128.
- $C_{15}H_8O_2Cl_4$ Diphenyl-dichlor-methan-bis-[carbonsäure-chlorid]-4.4', B., E., A., Verh. geg. Metalle 2 1632.
- $C_{15}H_8O_3N_4$ Nitro-7(10)-oxy-3-phenantriazin-1.2.4, B., E. 1 282.
Nitro-8(9)-oxy-3-phenantriazin-1.2.4, B., E., A. 1 281.
- $C_{15}H_9ON_3$ Oxy-3-phenantriazin-1.2.4, B., E., A. 1 279.
- $C_{15}H_9OCl$ Anthracen-[carbonsäure-9-chlorid], Darst., E., Überf. in d. Säure 1 205.
- $C_{15}H_9O_2Cl$ Chlor-10-anthracen-carbonsäure-9, B. aus Anthracen + Oxalylechlorid, Darst. aus *ms*-Anthroesäure + PCl_5 , E. 1 205.
- $C_{15}H_9NS$ [Phenylen-chinolylen-2.3-sulfid] (Thio-chindolin), B. aus d. Carbonsäure-6, Schmp., A. 2 2387.
- $C_{15}H_{10}O_3N_2$ Cinnameryl-2-nitro-5-benzonitril (Cyan-2-nitro-4-stilben), Verss. zur Verseif. 1 1123.
Cinnameryl-4-nitro-3-benzonitril (Cyan-4-nitro-2-stilben), B. aus Benzoyl-ameisensäure u. Methyl-4-nitro-3-benzonitril, E., Verseif. 1 1122.
- $C_{15}H_{10}O_4N_4$ Nitro-4-phenanthrenchinon-9.10-semicarbazon-9(10), B., E., A., Oxim 1 280.
- $C_{15}H_{10}O_4Cl_2$ Diphenyl-dichlor-methan-dicarbon-säure-4.4'. — Dimethylester, B., E., A., Verh. geg. Zink 2 1641, 1645.
- $C_{15}H_{10}O_6N_2$ [Dinitro-2'.4'-cinnameryl]-2-benzoesäure (Dinitro-2'.4'-stilben-carbonsäure-2), B., E., A. 1 1116.
- $C_{15}H_{10}NCl$ Phenyl-2-chlor-4-chinolin, B. aus Phenyl-2-oxy-4-chinolin, E. 2 2677.

- C₁₅H₁₁ON** Phenyl-2-oxy-4-chinolin, B. aus Methyl-1-phenyl-2-oxo-4-[dihydri]-3,4-chinoliniumsalzen], E., A., Überf. in Phenyl-2- u. Phenyl-2-chlor-4-chinolin **2** 2677.
- Benzoyl-1-indol, Redukt. **2** 2160.
- C₁₅H₁₁OCi** Methyl-6-phenyl-3-chlor-2-cumaron, B., E., A., Redukt. **2** 1860.
- C₁₅H₁₁OBr** Methyl-5-phenyl-3-brom-2-cumaron, B., E., A., Einw. von N₂O₃ **2** 1858.
- Methyl-6-phenyl-3-brom-2-cumaron, E., A., Redukt., Einw. von N₂O₃ **2** 1862.
- C₁₅H₁₁O₂N** [Methyl-2'-indolyl-3']-2-benzochinon-1,4, B., E., A., Spalt., reduzier. Acetylier., Einw. von Anilin **3** 3607, 3610.
- C₁₅H₁₁O₂N₃** Phenanthrenchinon-semicarbazon, B., E., A., Einw. von Acetahydrid **1** 278.
- C₁₅H₁₁O₂Cl** Cinnamenyl-[oxy-2-chlor-5-phenyl]-keton (Oxy-2-chlor-5-chalkon), B., E., A., Dibromid **3** 3655.
- C₁₅H₁₁O₂Br** [Phenyl-(methyl-3-oxy-6-phenyl)-brom-essigsäure]-lacton, Verh. geg. PBr₃ u. P₂S₅ **2** 1859.
- C₁₅H₁₁O₃N** Methyl-5-phenyl-3-nitro-2-cumaron, B., E., A. **2** 1859.
- Methyl-6-phenyl-3-nitro-2-cumaron, B., E., A. **2** 1862.
- C₁₅H₁₁O₃N₃** Oxy-4-phenanthrenchinon-9,10-semicarbazon-9(10), B., E., A. **1** 745.
- C₁₅H₁₁O₄N** Cinnamenyl-2-nitro-5-benzoesäure (Nitro-4-stilben-carbonsäure-2), B., E., A., Ba-Salz **1** 1120.
- Cinnamenyl-4-nitro-3-benzoesäure (Nitro-2-stilben-carbonsäure-4), B. d. Methyl- u. Äthylesters aus d. Nitril, E., A., Verseif. dess. **1** 1123.
- β-Phenyl-α-[nitro-4-phenyl]-äthylen-α-carbonsäure (Nitro-4-stilben-α-carbonsäure), B., CO₂-Abspalt. **1** 1107.
- C₁₅H₁₁O₄N₅** Nitro-3-phenanthrenchinon-9,10-oxim-9(10)-semicarbazon-10(9), B., E., Überf. in Nitro-7(10)-oxy-3-phentriazin-1,2,4 **1** 282.
- Nitro-4-phenanthrenchinon-9,10-oxim-9(10)-semicarbazon-10(9), B., E., A., Überf. in Nitro-8(9)-oxy-3-phenantriazin-1,2,4 **1** 280.
- C₁₅H₁₂ON₂** Methyl-1-dioxo-2,3-[indol-dihydrid-2,3]-[phenyl-imid-2] (Methyl-1-isatin-anil-2), B., E., A., Spalt., Salzbild. **1** 340, 344.
- Methyl-phenyl-[oxo-3-indolenyl-2]-amin (Isatin-[N-methyl-anilid]-2), B., E., A., Spalt., Salzbild. **1** 340, 345.
- Phenyl-2-[methyl-imino]-1-oxo-3-[l-indol-dihydrid-1,3] (Phthal-anil-methylimid), B., E., A. **3** 3038.
- Oxy-2-indol-[aldehyd-3-phenylimid], B., E., A. **3** 3102.
- Oxy-3-indol-[aldehyd-2-phenylimid], B., E., A. **3** 3105.
- C₁₅H₁₂O₂N₂** Diphenyl-5,5-hydantoin, Darst.; Umwandl. in Benzhydri-amin; B. aus Diphenyl-5,5-thiohydantoin, E., A. **1** 411.
- C₁₅H₁₃ON** Benzoyl-1-[indol-dihydrid-2,3], B., E., A., Einw. von PCl₅ **2** 2160.
- syn*-[Phenyl-cinnamenyl-keton]-oxim, Beckmannsche Umlager. **2** 1533.
- anti*-[Phenyl-cinnamenyl-keton]-oxim, Verh. bei d. Beckmannschen Umlager. **2** 1533.

$C_{15}H_{13}ON_3$ Oxy-2-indol-[aldehyd-3-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3102.

Oxy-3-indol-[aldehyd-2-phenylhydrazon], B., E. 3 3105.

$C_{15}H_{13}OCl$ Äthyl- $[\beta$ -(chlor-2-naphthyl-1)-vinyl]-keton, B., E., A., Semicarbazon. Redukt. 2 2104.

$C_{15}H_{13}OBr$ Methyl-6-phenyl-3-brom-5(?)-cumaran, B., E., A. 2 1861.

$C_{15}H_{13}O_2N$ [Oxy-4-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-acetonitril, B., E., A.; Ident. d. *[(Oxy-2-phenyl)-(methoxy-4'-phenyl)-essigsäure]-lactons von Störmer u. Hildebrandt mit —; Acetylür, Verseif. 2 2598.

$C_{15}H_{13}O_2N_3$ Diphenyl-1.4-oxo-5-methoxy-3-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5], B., E., A. 1 578.

Methyl-1-diphenyl-2.4-dioxo-3.5-[triazol-1.2.4-tetrahydrid](Methyl-1-diphenyl-2.4-urazol), Bildd., E., A., Aufspalt. 1 565, 577, 580, 582.

$C_{15}H_{13}O_3N$ [Dioxy-3.4-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Diacetylderiv., Verseif. 2 2604

$C_{15}H_{13}O_4N_3$ [μ -(Acetyl-amino)-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure, B., E., A., Salze, Verseif. 1 605; vgl. 3 3756.

Nitro-methan-bis-[carbonsäure-anilid], B. bei d. Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Na-Nitro-methan 1 497.

$C_{15}H_{13}O_7N$ γ -Methyl- γ -phthalimido- β -oxo-*n*-butan- α,α -dicarbonsäure (α -Phthalimido-*i*-butyryl]-malonsäure. — Diäthylester, B., E., A., Spalt. 1 63; Kondensat.-Prod. 1 70.

$C_{15}H_{13}N_3S_2$ Diphenyl-1.4-endothio-3.5-methylthio-5-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5], Schmp. (Berichtig.), Abspalt. von Methylmercaptan, Jodmethylat 1 566, 580.

p -Tolyl-3-[phenyl-imino]-2-mercapto-5-[thiodiazol-1.3.4-dihydrid-2.3], Umlager. u. Oxydat. 2 1575 Anm.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Bis-[methoxy-4-phenyl]-diazomethan, B. aus Dimethoxy-4.4'-benzophenon-hydrazon, E., A., Molgew., Überf. in [Dimethoxy-4.4'-benzophenon]-ketazin u. Tetrakis-[methoxy-4-phenyl]-äthylen 2 2200, 2210.

[(Methyl-4-benzoyl)-ameisensäure]-phenylhydrazon, B., E., Äthylester 1 600.

$C_{15}H_{14}O_2Cl_2$ Bis-[methoxy-4-phenyl]-dichlor-methan, B., E., Verh. geg. Zink; Verbb. mit $ZnCl_2$ u. $HgCl_2$ 2 1641, 1645.

$C_{15}H_{15}ON$ Dimethyl-9.10-acridiniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen; Einw. von KCN auf d. Chlorid 2 2055.

Dimethyl-1.2- β -naphthochinoliniumhydroxyd (β -Naphthochinaldin-methylhydroxyd). — Jodid, Verh. geg. Alkalien 2 1420.

Benzoesäure- $[\beta$ -phenyl-äthyl]-amid], Darst., Rk. mit PCl_5 3 2870.

$C_{15}H_{15}OCl$ Äthyl- $[\beta$ -(chlor-2-naphthyl-1)-äthyl]-keton, B., E., A., Einw. von Semicarbazid 2 2095, 2105.

$C_{15}H_{15}O_2N$ [Äthoxy-4-benzoesäure]-anilid, B. aus Äthoxy-4-benzoylcyanid, E. 2 2464.

$C_{15}H_{15}O_2Cl$ Äthyl- $[\beta$ -(chlor-2-naphthyl-1)- β -oxy-äthyl]-keton, B., E., A. 2 2104.

C₁₅H₁₅O₃N Methyl- $[\alpha,\beta$ -diphenyl- β -nitro-äthyl]-äther, B., E., A., Umlager. in d. stereoisom. Form; Umwandl. in Triphenyl-3.1.5-*i*-oxazol 2 2013, 2020 Anm.

stereoisom. Methyl- $[\alpha,\beta$ -diphenyl- β -nitro-äthyl]-äther, B., E., A., Umlager. in d. stereoisom. Form 2 2013.

[Oxy-4-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-[essigsäure-amid], B., E., A. 2 2615.

C₁₅H₁₅ON₂ *N,N'*-Dibenzyl-harnstoff, B. aus benzyl-carbaminsäur. Benzylamin 3 3482.

C₁₅H₁₅O₂N₂ Bis-[methoxy-4-phenyl]-keton-hydrazon, B., E., A., Konstitut., Oxydat. zu Bis-[methoxy-4-phenyl]-diazomethan, Einw. von Benzaldehyd, t. Überf. in [Dimethoxy-4.4'-benzophenon]-ketazin 2 2200, 2209.

C₁₅H₁₇ON₃ *N*-Phenyl-*N'*-[dimethylamino-4-phenyl]-harnstoff, B., E., A. 1 370.

C₁₅H₁₇O₁Br₃ Verb. **C₁₅H₁₇O₄Br₃**, B. aus (α)-[Kodein-oxyd]-sulfonsäure No. II, E., A. 2 2341, 2350.

C₁₅H₁₉OP Methyl-äthyl-diphenyl-phosphoniumhydroxyd, B., Abspalt. von Benzol 1 357.

C₁₅H₂₀ON₂ Dimethyl-4.4-*tert*-butyl-3-phenyl-1-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E. 2 2076.

C₁₅H₂₀O₅Hg β -Phenyl- β -[*i*-butyl-oxy]- α -[acetyloxy-mercurei]-propionsäure. — Methylester, B., E., A., Verseif. 1 1053.

C₁₅H₂₁O₂N Methyl-2-*n*-butyl-1-methyldioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (α -*n*-Butyl-hydrohydrastinin), B., E.; A. von Salzen; Jodmethylat 2 2359.

Methyl-2-*i*-butyl-1-methyldioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (α -*i*-Butyl-hydrohydrastinin), B., E.; A. von Salzen, Jodmethylat 2 2359.

C₁₅H₂₃O₃N₁ *N*-[Methoxy-4-phenacyl]-hexamethylentetramoniumhydroxyd. — Chlorid, B., E., A., Überf. in ω -Amino-*p*-methoxy-acetophenon 2 1546.

C₁₅H₂₃O₃N Dimethyl-2.2-*n*-propyl-1-methyldioxy-6.7-[tetrahydro-1.2.3.4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A. 2 2358.

Dimethyl-2.2-*i*-propyl-1-methyldioxy-6.7-[tetrahydro-1.2.3.4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A. 2 2359.

C₁₅H₂₄O₃N₂ Caryophyllen-nitrosit, Redukt. d. blauen — 3 3678.

C₁₅H₂₄O₆N₄ *N*-[α,α -Dimethyl- γ -oxo-*n*-butyl]-*N'*-[diäthyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5]-harnstoff, B., E., A., Mol.-Gew., Spalt., Oxydat. 2 1514.

C₁₅H₂₇ON Trimethyl-[ξ -phenyl-*n*-hexyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 3 2875.

15 IV

C₁₅H₉ON₃Cl Oxy-3-chlor-6-[phenantriazin-1.2.4], B., E., A. 3 3250.

C₁₅H₉ON₃Br Oxy-3-brom-7(10)-phenantriazin-1.2.4, B., E. 1 282.

C₁₅H₁₀O₂N₃Cl Chlor-2-phenanthrenchinon-9.10-semicarbazon-9(10), B., E., A. 3 3250.

C₁₅H₁₁O₂N₄Br Brom-3-phenanthrenchinon-9.10-oxim-9(10)-semicarbazon-10(9), B., E., Überf. in Oxy-3-brom-7(10)-phenantiazin-1.2.4 I 282.

C₁₅H₁₁O₂ClBr₂ [Oxy-2-chlor-5-phenyl]-[β -phenyl- α,β -dibrom-äthyl]-keton (Oxy-2-chlor-5-chalkon-dibromid), B., E., A. 3 3656.

C₁₅H₁₂ON₂S Diphenyl-5.5-thiohydantoin, Entschwefel. u. Überf. in Benzhydrylamin I 413.

Oxy-3-thionaphthen-[aldehyd-2-phenylhydrazon], B., E. 3 3106.

C₁₅H₁₃ON₃S Methyl-1-diphenyl-2.4-oxo-3-thion-5-[triazol-1.2.4-tetrahydrid] (Methyl-1-diphenyl-2.4-thio-5-urazol), B., E., A., Entschwefel. I 565, 579.

Methyl-1-diphenyl-2.4-oxo-5-thion-3-[triazol-1.2.4-tetrahydrid] (Methyl-1-diphenyl-2.4-thio-3-urazol), B., E., A., Entschwefel., Aufspalt. I 564, 576.

Methyl-3-phenyl-4-[phenyl-imino]-2-oxo-5-[thiodiazol-1.3.4-tetrahydrid] (Methyl-3-phenyl-4-thiobiazolon-5-anil-3), B., E., A., Einw. von Phenylhydrazin u. KOH I 565, 579.

Methyl-3-phenyl-4-[phenyl-imino]-5-oxo-2-[thiodiazol-1.3.4-tetrahydrid] (Methyl-3-phenyl-4-thiobiazolon-3-anil-5), B., E., A., Hydrochlorid, Aufspalt., Einw. von Anilin, Phenylhydrazin, NH₃, alkoh. KOH, Synth. I 562, 572, 576.

Phenyl-3-[phenyl-imino]-2-methoxy-5-[thiodiazol-1.3.4-dihydrid-2.3, B., E., A., Verseif. I 562, 573.

C₁₅H₁₄ONCl Benzocäure-[(β -chlor-äthyl)-2-anilid], B., E., A. 2 2161.

C₁₅H₁₅O₂N₃S [α -Methyl- β -phenyl- β -thiocarbanilino-hydrazino]-ameisensäure, B., E., A. d. K-Salz., Überf. in Methyl-1-diphenyl-2.4-thio-3-urazol I 576.

C₁₅H₁₉O₆NHg₂ β -Methyl- α -[bis-(acetyloxy-mercuri)-2-anilino]-n-buttersäure. — Äthylester, B., E., A., Umsetz. mit Salzen, Verseif. 2 1310.

15 V

C₁₅H₁₄ON₃ClS [α -Methyl- β -phenyl- β -carbanilino-hydrazino]-[thion-ameisensäurechlorid], B., E., A., Umwandl. in Methyl-1-diphenyl-2.4-thio-5-urazol I 580.

C₁₆-Gruppe.

C₁₆H₁₀ α,δ -Diphenyl-butadiin (Diphenyl-diacetylen), Spektrochem. Verh. 2 1292; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295.

Pyren, Vers. zur Synth. aus Diphenyl-Derivv. 2 2298.

C₁₆H₁₂ α,δ -Diphenyl-butenin, Spektrochem. Verh. 2 1293; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295.

Acceanthren, Definit., Derivv. I 204, 209; B., E., A., Derivv. I 852.

C₁₆H₁₄ α,δ -Diphenyl-butadien, Spektrochem. Verh. 2 1292; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295.

$\alpha(\gamma)$ -Benzyl-inden, B. aus Na-Inden + Benzylchlorid, E., A., Mol.-Gew. 2 1437; Ident. mit d. Marckwald-Thiele sehen —; E., Konstitut., Benzalderiv. 2 2216.

$C_{18}H_{18}$ α, δ -Diphenyl-butan, Spektrochem. Verh. 2 1292; Fluorescenz u. Radioluminescenz 2 1295.

$C_{16}H_{30}$ α, o -Hexadecadien, B., E., A., Tetrabromid 2 1886.

16 II

$C_{16}H_8O_8$ Anthrachinon-[dicarbonsäure-1.2-anhydrid], B., E., A., Einw. von NH_3 3 2997.

$C_{16}H_8O_2$ [Aceanthren-chinon-1.2], B., E., A., Oxydat., Destillat. mit Zinkstaub, Kondensat. mit *o*-Toluylendiamin 1 204, 208; Deriv.; Vergl. mit [Acenaphthen-chinon-1.2]; Bisulfitverb., Oxydat., Einw. von PCl_5 , Indoxyl, Oxy-3-thionaphthen, Amino-2-äthoxy-4-diphenylamin, $C_6H_5 \cdot MgBr$ 1 852.

$C_{16}H_8O_4$ Dioxo-3.2'-di-cumaranylen-2.3' (Oxindirubin), B. aus [Cumaronyl-3']-2-oxo-3-cumaran u. Oxo-3-dicumaranylen-2.3' sowie aus d. Phenylhydrazon u. d. Acetylderiv. d. Leukoverb. 1 115, 122.

Dioxo-3.3'-dicumaranylen-2.2' (Oxindigo), B. aus [*p*-Dimethyl-amino-anilino]-2-dioxo-3.3'-dicumaryl-2.2', E., A. 1 124; B. aus Nitro-2-äthoxy-3- u. -piperidino-3-cumaron, aus Nitro-2-brom-2-dimethoxy-3.3-cumaran, sowie aus Nitro-2- u. Nitro-2-halogen-2-cumaranonen; E., A. 1 315.

$C_{16}H_8O_6$ Anthrachinon-dicarbonsäure-1.2, Darst. aus [Benz-1.2-anthrachinon], E., A., Salze, Anhydrid, Imid, CO_2 -Abspalt. 3 2994.

$C_{16}H_{10}O_3$ [Cumaronyl-3']-2-oxo-3-cumaran, (Bild., E., A., Acetylier., Überf. in Oxindirubin bzw. dess. Leukoverb. u. eine Verb. $C_{32}H_{16}O_4$ 1 114, 117.

Oxo-3-dicumaranylen-2.3', B., E., A., Acetylier., Isomerisat. zu [Cumaronyl-3']-2-oxo-3-cumaran, Überf. in Oxindirubin bzw. dess. Leukoverb. u. in eine Verb. $C_{32}H_{16}O_4$ 1 114, 118.

$C_{16}H_{10}O_4$ [Oxy-2'(3')-cumaronyl-3'(2')]-2(3)-oxo-3(2)-cumaran (Leuko-oxindirubin), B. aus [Cumaronyl-3']-2-oxo-3-cumaran u. Oxo-3-dicumaranylen-3.3'; Phenylhydrazon, Acetylderiv. 1 114, 122.]

Dioxy-3.3'-dicumaranylen-2.2' (Leuko-oxindigo), Erkenn. d. — von Störmer als Oxindigo 1 316.

[Acetyl-oxy]-1-phenanthrenchinon, B., E., A. 1 745.

$C_{16}H_{10}O_6$ Dibenzoyl-dicarbonsäure-2.2' (Diphthalylsäure), B. aus [Benz-1.2-anthrachinon] 3 2992.

$C_{16}H_{10}O_8$ Diphenyl-tetracarbonsäure-2.6.2'.6', B., E., A., Tetramethylester, Chlorid 2 2301.

$C_{16}H_{11}N$ [Indochinolin-2.3, 2'.3'] (Phenylen-chinolylen-methan), B. aus d. Carbonsäure-6; Synth. aus α -Indanon + Amino-2-benzaldehyd, E., Oxydat. 2 2589.

$C_{16}H_{12}O_2$ Diphenyl-1.3-oxo-4-oxy-2-*cyclo*-buten-1, B., E., A. 1 534, 539.

Diphenyl-1.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan, B., E., A., Mol.-Gew., Einw. von Semicarbazid u. NH_3 , Überf. in Dibenzylketon 1 534, 539.

Dimethyl-2.7-phenanthrenchinon, B., E., A., Redukt. 2 1453.

$C_{16}H_{12}O_4$ *cis*- β -[Benzoyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Benzoyl-cumarinsäure), B., E., A., Methylester, photochem. Verh. 1 651.

- trans*- β -[Benzoyloxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*O*-Benzoyl-cumarsäure). — Methylester, B., E., A., photochem. Verh. **1** 652.
- [Cinnamoyl-oxy]-2-benzoesäure, B., E., A. **3** 3311.
- $C_{16}H_{12}O_5$ [Dioxy-2,4-phenyl]-[methylenedioxy-3',4'-cinnamoyl]-keton (Butein-methylenäther-3',4'), B., E., A., Methylier. **3** 3504.
- $C_{16}H_{12}O_6$ [Acetyloxy-2'-benzoyloxy]-2-benzoesäure ([*O*-Acetylsalicylo]-salicylsäure), B., E., A. **1** 434, 439.
- $C_{16}H_{12}N_4$ Diamino-1,3-[pheno- α,β -naphthazin], B., E., A., Diacetyl-deriv. **2** 2620.
- Diamino-2,4-[pheno- α,β -naphthazin], B., E., A., Diacetylverb. **2** 2618.
- $C_{16}H_{14}O$ Phenyl-[β -phenyl- α -propenyl]-keton (Dypnon), Verlauf d. Beckmannschen Umlager. beim — **2** 1533.
- $C_{16}H_{14}O_2$ Äthyl-9-oxo-10-oxy-9-[anthracen-dihydrid-9,10] (Äthyl-9-oxanthranol), Verlauf d. B. aus Anthrahydrochinon u. C_2H_5J **1** 1188.
- Methyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-3-cumaron, B., E., A. **2** 1863.
- Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-cumaron, B., E., A., Redukt. **3** 3261.
- Bis-[methyl-4-benzoyl](Dimethyl-4,4'-benzil,*p*-Toll), B. aus Toluol u. Dicyan, E., A. **2** 2461.
- β -Phenyl-äthylen- α -[carbonsäure-benzylester] (Zimtsäure-benzylester), Polymerisat. **1** 841; Einw. von Hg-Acetat in Methylalkohol **1** 1055.
- polym. Zimtsäure-benzylester, B., E. **1** 845.
- $C_{16}H_{14}O_3$ Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-oxo-2-cumaron, B., E., A., Einw. von P_2S_5 **3** 3258, 3262.
- [*p*-Äthoxy-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. **2** 1952.
- β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (β -o-Anisyl-zimtsäure), Umlager. in d. Allosäure dch. ultraviolett. Licht, Piperidin-Salz, Amid **1** 662.
- allo*- β -Phenyl- β -[methoxy-4-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (*allo*- β -o-Anisyl-zimtsäure), Photochem. B. aus d. Stereoisom., Piperidin-Salz, Amid **1** 662.
- [(Methyl-3-oxy-2-phenyl)-(methoxy-2'-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A. **2** 2614.
- [(Methyl-3-oxy-6-phenyl)-(methoxy-2'-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A., Aufspalt. **2** 2611.
- [(Methyl-3-oxy-6-phenyl)-(methoxy-4-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A., Einw. von PBr_3 u. P_2S_5 **2** 1863; B., E., A., Aufspalt., Einw. von NH_3 u. Hydrazin **2** 2602.
- $C_{16}H_{14}O_4$ α -[Oxy-4-phenyl]- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (α -[Oxy-4-phenyl]-*o*-methoxy-zimtsäure), B., E., A., CO_2 -Abspalt., Methylier. **2** 1851.
- Dimethyl-2,2'-diphenyl-dicarbonssäure-6,6', B., E., A. **2** 2303.
- Dimethyl-4,4'-diphenyl-dicarbonssäure-2,2', B., E., A., Ca-Salz **2** 1454.
- $C_{16}H_{14}N_2$ Dimethyl-9,10-cyan-9-[acridin-dihydrid-9,10], B., E., A., Pikrat, Verseif. **2** 2055; Bromier. **2** 2065.
- Dimethyl-2,3-[acenaphthen-4,5-pyrazin], B., E., A. **3** 2858.

- C₁₆H₁₅N** Methyl-1-phenyl-2-[chinolin-dihydrid-1,2], Darst., Oxydat. 2 2674.
- C₁₆H₁₆O₂** Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-cumaran, B., E. 3 3262
Äthyl-[(*p*-oxy-cinnamenyl)-2-phenyl]-äther (Oxy-4-äthoxy-2'-stilben), B., E., A., Methylier. 2 1852.
 α,β -Bis-[methoxy-4-phenyl]-äthylen (Dimethoxy-4,4'-stilben), Elektrochem. B. aus Anisaldehyd 2 2150.
 α -[Methoxy-2-phenyl]- β -[methoxy-4-phenyl]-äthylen (Dimethoxy-2,4'-stilben), Erkenn. von Werners *[p*-Methoxy-phenyl]-3-cumaran als —: Darst., E., A., Dibromid, Redukt., Oxydat., Synth. 2 1841, 1846.
- C₁₆H₁₆O₄** [Methyl-3-oxy-4-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-essigsäure, B., E., A., CO-Abspalt., Lacton 2 2601.
[Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-essigsäure, B., E., A., Salze, Lacton, Amid, Anilid, Hydrazid 2 2611.
[Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-essigsäure, B., E., A., Lacton, CO-Abspalt., Amid, Hydrazid 2 2602.
Bis-[methoxy-4-phenyl]-essigsäure, B. aus d. Nitril, E., NH₄-Salz, CO-Abspalt., Chlorid 2 2606.
- C₁₆H₁₈O₂** α,β -Bis-[methoxy-4-phenyl]-äthan (Dimethoxy-4,4'-dibenzyl), Elektrochem. B. aus Anisaldehyd 2 2150.
 α -[Methoxy-2-phenyl]- β -[methoxy-4-phenyl]-äthan (Dimethoxy-2,4'-dibenzyl), B., E., A. 2 1847.
 β,γ -Diphenyl- β,γ -dioxy-*n*-butan (Acetophenon-pinakon), Photochem. B. aus Acetophenon 2 1557.
 α,δ -Diphenoxy-*n*-butan, B. aus Trimethyl- $[\delta$ -phenoxy-*n*-butyl]-ammoniumhydroxyd, E., 3 3701.
- C₁₆H₁₈O₄** α,β -Bis-[methoxy-4-phenyl]- α,β -dioxy-äthan (Hydroanison), Elektrochem. B. aus Anisaldehyd 2 2150.
- C₁₆H₁₈O₁₀** Ester C₁₆H₁₈O₁₀, B. aus d. Trioxo-2,4,6-*cyclo*-hexan-dicarbon-säureester-1,3-[α -oxo-propionsäureester]-5, E., A. 2 1883.
- C₁₆H₂₀N₂** α,β -Bis-[methyl-phenyl-amino]-äthan (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-äthylendiamin), B. aus d. Jodbenzylat 2 1409.
N-Äthyl-*N'*-phenyl-*N*-[α -phenyl-äthyl]-hydrazin, B., E., A., Redukt. 1 902.
- C₁₆H₂₉O₃** *o*-Benzoyl-*n*-octan- α -carbonsäure, B., E., A. 3 3186.
- C₁₆H₂₉O₁₁** α -Pentaacetyl-glykose, Einw. von HCl u. HBr 2 1898.
 β -Pentaacetyl-glykose, Einw. von HCl u. HBr 2 1898.
- C₁₆H₂₉N₄** [Dimethyl-2,4-aceto-3-pyrrol]-ketazin, B., E., A., Pikrat; Erkenn. d. Knorr-Heßschen »Dimethyl-2,4-aceto-3-pyrrol-hydrazons« als —; Redukt. 3 3315; B., E., A., Redukt. 3 3708.
- C₁₆H₃₀Br₄** α,β,γ,π -Tetrabrom-*n*-hexadecan, B., E., A. 2 1886.
- C₁₆H₃₂O₂** *n*-Pentadecan- α -carbonsäure (Palmitinsäure), Abbau zu *n*-Pentadecylchlorid 2 1471; Zahl d. Krystallgruppen u. instabil. Formen; mol. Oberflächen-Energie 3 3624.
- C₁₆H₃₃J** α -Jod-*n*-hexadecan (Cetyljodid), Einw. von KCN, Überf. in Heptadecylchlorid 2 1472.

16 III

$C_{16}H_5O_4Cl$ Diphenyl-[tetracarbonsäure-2.6.2'.6'-chlorid], B., E., A., Redukt., Einw. von Kupfer 2 2302.

$C_{16}H_7O_4N$ Anthrachinon-[dicarbonsäure-1.2-imid], B., E., A. 3 2998.

$C_{16}H_7O_6N_3$ Nitro-2'-dioxo-2.3-[pyrazino-1.2-anthrachinon], B., E., A., Redukt. 2 1731.

$C_{16}H_8OCl_2$ Oxo-1(2)-dichlor-2(1)-aceanthren, B., E., A. 1 853.

$C_{16}H_8O_2N_2$ Bis-[oxo-3-indoleninyl-2] (Dehydro-indigo), —. III. Zers. dch. Säuren u. Alkalien 2 1455.

$C_{16}H_8O_2S_2$ Bis-thionaphthen-2.2'-indigo (Thio-indigo), B. aus [Thio-indigo-Scharlach]-anil-2 u. Oxy-3-thionaphthen 1 347, 353; Verh. geg. $NaOC_2H_5$ 2 1229; Verh. von *leuko*— zur Faser 2 1651.

Bis-thionaphthen-2.3'-indigo (Thio-indirubin), B. bei d. Kondensat. von Thionaphthenon mit Isatin(säure) 2 2586.

Bis-*i*-thionaphthen-3.3'-indigo (Dithio-diphthalyl), B., E., A. 3 3033.

$C_{16}H_8O_4N_2$ Dioxo-2.3-[pyrazino-1.2-anthrachinon], B. aus Indanthren u. Anthrachinon-azin; Synth. aus Diamino-1.2-anthrachinon, E., A., Salze, Nitrier., Redukt. 2 1727.

$C_{16}H_9ON$ Carbo-chindolin (Phenylen-chinolylen-2.3-keton), B. aus d. Carbonsäure-6, E. 2 2588.

$C_{16}H_9O_4N_3$ Amino-2'-dioxo-2.3-[pyrazino-1.2-anthrachinon], B., E., A. 2 1731.

$C_{16}H_9O_{13}N$ Carbonyl-3-pentaoxy-2.4.2'.4'.6'-oxo-6-[diphenylamin-dihydrid-3.6]-tricarbonsäure-5.3'.5'. — Triäthylester (aus Phloroglucin-dicarbonsäureester u. HNO_3), Zur Konstitut. vgl. 2^o 1623 Anm. 3.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Bis-indol-2.2'-indigo (Indigblau), B. aus Indigrot-anil-2 u. Indoxyl 1 347; B. — ähnl. Farbstoffe d. Chinolin-Reihe 1 693; Theorie d. — Färbungg. XXI. Verh. geg. $NaOC_2H_5$, H_2SO_4 u. $NH_2.OH$ als Pulver u. auf d. Faser 2 1225; B. aus Dehydro—; Nachweis von Dioxindol dch. Küpen-Wirk. auf — 2 1455; Aufspalt. zu Oxy-3-indol-aldehyd-2 3 3104.

Bis-indol-2.3'-indigo (Indirubin, Indigrot), Anile d. — 1 346, 355.

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ [*p*-Nitro-anilino]-2-naphthochinon-1.4, Redukt. 2 1652. [Cyan-2'-nitro-4'-cinnamenyl]-2-benzoesäure (Cyan-2'-nitro-4'-stilben-carbonsäure-2), B., E., A., Ca-Salz, Methylester, Verseif. 1 1118.

[Cyan-4'-nitro-2'-cinnamenyl]-2-benzoesäure (Cyan-4'-nitro-2'-stilben-carbonsäure-2), B., E., A., Ba-Salz, Verseif. 1 1117.

$C_{16}H_{10}O_6N_4$ Naphthyl-1-[trinitro-2'.4'.6'-phenyl]-amin, Redukt. 2 2620. Naphthyl-2-[trinitro-2'.4'.6'-phenyl]-amin, Redukt. 2 2618.

$C_{16}H_{11}O_2N_3$ Indigo-oxim, B. auf d. Faser 2 1227.

$C_{16}H_{11}O_6N$ [*o*-Carboxy-cinnamenyl]-2-nitro-5-benzoesäure (Nitro-4-stilben-dicarbonsäure-2.2'), B., E., A., Ba-Salz 1 1121.

[*o*-Carboxy-cinnamenyl]-4-nitro-3-benzoesäure (Nitro-2-stilben-dicarbonsäure-2'.4'), B., E., A., Dimethylester 1 1120.

$C_{16}H_{12}ON_2$ Benzolazo-1-naphthol-2, Thermochem. üb. d. B. aus Benzoldiazoniumchlorid + Na- β -Naphtholat 2 2436.

C₁₆H₁₂O₂N₂ Diphenyl-1.3-imino-2-oxo-5-oxy-4-[pyrrol-dihydrid-2.5], B., E., Spalt. 1 982.

Bis-[oxo-3-dihydro-2.3-indolyl-2] (Bis-hydrindol-2.2'-indigo, Indigweiß), Herstell. von »alkoh. —« u. Verh. beim Färben; Benzalderiv. 2 1228; Verh. zur Faser 2 1651.

[*p*-Amino-anilino]-2-naphthochinon-1.4, B., E., A. 2 1652.

C₁₆H₁₂O₃N₂ Oxy-2-indol-[aldehyd-3-(*m*-carboxy-phenyl)-imid], B., E. 3 3102.

Oxy-3-indol-[aldehyd-2-(*o*-carboxy-phenyl)-imid] (Chrysanilsäure), B. bei d. Indigo-Aufspalt., Einw. von HCl 3 3104.

C₁₆H₁₂O₄N₂ Bis-[oxo-3-oxy-2-dihydro-2.3-indolyl-2] (Dioxy-2.2'-indigweiß), B. aus Dehydro-indigo, Spalt. 2 1457.

Isatyd, B. aus Dehydro-indigo; Konstitut. (Bemerk. geg. Heller); Nachweis von Isatin u. Dioxindol als —; Schmp. 2 1456, 1461.

C₁₆H₁₂O₄N₄ [Dinitro-2.4-phenyl]-[amino-8'-naphthyl-1']-amin, *cycl. (peri-)* Derivv. aus —; Einw. von Säuren, Säurechloriden, -estern u. -anhydriden, Aceton, Acetessigester, CS₂, Phenylsenföf. Phenyl-*i*-cyanat, Formaldehyd u. Acetophenon 2 1738.

C₁₆H₁₂O₅N₂ Oxo-2-oxy-3-[indol-dihydrid-2.3]-[carbonsäure-3-(*o*-carboxy-anilid)], B. aus d. isomer. Säure bzw. aus Dehydro-indigo, Erkenn. d. Indigosäure bzw. Diisatinsäure als —; Spalt., Redukt. 2 1457.

Oxo-3-oxy-2-[indol-dihydrid-2.3]-[carbonsäure-2-(*o*-carboxy-anilid)], B. aus Dehydro-indigo, Umlager. in Oxo-2-oxy-3-[indol-dihydrid-2.3]-[carbonsäure-3-(*o*-carboxy-anilid)] 2 1457.

Diisatinsäure, Erkenn. als Oxo-2-oxy-3-[indol-dihydrid 2.3]-[carbonsäure-3-(*o*-carboxy-anilid)] 2 1457.

Indigosäure, Erkenn. als Oxo-2-oxy-3-[indol-dihydrid-2.3]-[carbonsäure-3-(*o*-carboxy-anilid)] 2 1457.

C₁₆H₁₂O₅N₆ Methyl-3-phenyl-1-[*o,p*-dinitro-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 472.

Methyl-3-[*p*-nitro-phenyl]-1-[*p*-nitro-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, Eigg., Vergl. mit d. Isomeren 1 474.

Methyl-3-[*o,p*-dinitro-phenyl]-1-benzolazo-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 473.

C₁₆H₁₂O₆S Dimethoxy-3.?-[phenanthrylen-oxyd-4.5]-sulfonsäure-?, B. aus [Kodein-sulfonsäure]-methylhydroxyd; E., A. d. K-Salz. 2 2340, 2345.

C₁₆H₁₂N₂Br₂ Dimethyl-9.10-cyan-9-dibrom-3.6-[acridin-dihydrid-9.10], B., E., A. 2 2065.

C₁₆H₁₃ON [Acetyl-amino]-4-phenanthren (Essigsäure-[phenanthryl-4-amid]), B., E., A. 2 1503.

C₁₆H₁₃O₂N [Dimethyl-1.2'-indolyl-3']-2-benzochinon-1.4, B., E., A. 3 3612.

[Dimethyl-2.5'-indolyl-3']-2-benzochinon-1.4, B., E., A. 3 3614.

Methyl-2-[methyl-2'-indolyl-3']-5-benzochinon-1.4, B., E., A., reduzier. Acetylier. 3 3612.

C₁₆H₁₃O₃N₅ Methyl-3-phenyl-1-[*p*-nitro-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B. aus d. entspr. *i*-Oxazol, E., A. 1 471; B. aus d. Carbonsäure-3', E., A. 3 2847.

C₁₆H₁₄ON₂ Methyl-1-oxy-2-indol-[aldehyd-3-phenylimid], B., E., A. 3 3104.

Oxy-2-indol-[aldehyd-3-*p*-tolylimid], B., E. 3 3102.

C₁₆H₁₄O₂N₂ Dioxo-2,3-cumaran-[dimethylamino-4-phenylimid], B., E., A., Einw. von H₂S, Kondensat. mit Oxo-3-cumaran 1 124.

Phenyl-[α -cyanbenzyl-amino]-essigsäure. — Äthylester, Umsetz. mit Acetaldehyd + K-Cyanid 1 39.

C₁₆H₁₄O₂N₄ Diphenyl-4,8-[acetylen-diurein], B., Trenn. von Diphenyl-5,5-hydantoin 1 411.

C₁₆H₁₄O₃N₂ [*o*-Nitro-benzoyl]-2-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1,2,3,4], B., E., A., Kondensat. mit Opiansäureester 2 2041.

C₁₆H₁₄O₄N₄ β -[Methylamino-2-dinitro-3,5-phenyl]-äthylen- α -[aldehyd-phenylimid], B., E., A., Einw. von HCl 1 688.

C₁₆H₁₄O₄S Trimethoxy-2,3,4-thioxanthon, B., E., A. 2 2148.

C₁₆H₁₄O₆N₂ Benzoesäure-[*n*-propyl-4-dinitro-2,6-phenyl]-ester, B., E., A. 2 2130.

C₁₆H₁₅ON Methyl-1-phenyl-2-chinoliniumhydroxyd. — Chlorid, B., E. — Jodid, Darst., E., Einw. von Alkalien u. Anilin, Umlager. 2 2673.

Phenyl-[methylamino-2-cinnamenyl]-keton, B., E., Phenylimid, Oxydat. 2 2671.

syn-[Phenyl-(β -phenyl- α -propenyl)-keton]-oxim (*syn*-Dypton-oxim), Beckmannsche Umlager. 2 1533.

anti-[Phenyl-(β -phenyl- α -propenyl)-keton]-oxim (*anti*-Dypton-oxim), Verh. bei d. Beckmannschen Umlager. 2 1533.

Essigsäure-[cinnamenyl-4-anilid], B., E., A. 1 1112.

C₁₆H₁₅ON₃ Methyl-1-oxy-2-indol-[aldehyd-3-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3103.

Dioxo-2,3-[indol-dihydrid-2,3]-[*p*-dimethylamino-anil]-2, Kondensat. mit Indoxylsäure 1 354.

C₁₆H₁₅O₂N Methyl-1-phenyl-2-oxo-4-[dihydro-3,4-chinoliniumhydroxyd], B., E., A. von Salzen u. Rückbild. d. *o*-Methylamino-dibenzoylmethans; Überf. in Phenyl-2-oxy-4-chinolin 2 2671, 2676.

Bis-[methoxy-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Verseif. 2 2606.

[Methyl-3-oxy-4-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Acetylderiv., Verseif. 2 2601.

Benzoyl-[methylamino-2-benzoyl]-methan, B., E., A., Einw. von Säuren u. Rückbild. aus d. Phenyl-2-oxo-4-[chinolin-dihydrid-3,4]-methylhaloiden 2 2671, 2675.

Dimethyl-9,10-[acridin-dihydrid-9,10]-carbonsäure-9, B., E., A., CO₂-Abspalt. 2 2057.

[α,γ -Diphenyl- β -oxo-*n*-buttersäure]-amid, B., E., A. 1 534, 539.

β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] (β -*o*-Anisyl-zimtsäure-amid), B., E., A. 1 663.

allo- β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-amid] [*allo*- β -*o*-Anisyl-zimtsäure-amid], B., E., A., photochem. Umlager. 1 663.

C₁₆H₁₅O₃Cl Bis-[methoxy-4-phenyl]-acetylchlorid, B., E., A., CO₂-u. HCl-Abspalt. 2 2608.

- C₁₆H₁₅O₄N₅** β -[Methylamino-2-dinitro-3.5-phenyl]-äthylen- α -[aldehyd-phenylhydrazon], B., E., A. 1 688.
- C₁₆H₁₅O₄Br** α -[*p*-Oxy-phenyl]- β -[*o*-methoxy-phenyl]- β -brom-propionsäure, B., E., A., Überf. in Oxy-4-methoxy-2'-stilben 2 1842, 1845.
- C₁₆H₁₆ON₂** [Methyl-4-oxo-1-oxy-7-(inden-dihydrid-1.2)]-phenylhydrazon, B., E., A. 3 3696.
- C₁₆H₁₆O₂Br₂** α -[Methoxy-2-phenyl]- β -[methoxy-4'-phenyl]- α,β -dibrom-äthan (Dimethoxy-2.4'-stilben-dibromid), B., E., A. 2 1846.
- C₁₆H₁₆O₃N₂** [(Äthoxy-4-benzoyl)-ameisensäure]-phenylhydrazon, B., E., A. 2 2464.
- C₁₆H₁₆N₂Cl₄** Verb. C₁₆H₁₆N₂Cl₄ (aus Chloranil u. Bis-dimethylamino-1.4-benzol), Konstitut. 2 1505.
- C₁₆H₁₇O₃N** [Methyl-3-oxy-4-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-[essigsäure-amid]. — Verb. mit Essigsäure, B., E., A. 2 2614.
[Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-[essigsäure-amid], B., E., A. 2 2613.
[Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-[essigsäure-amid], B., E., A. 2 2603.
- C₁₆H₁₈O₃N₂** [Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-[essigsäure-hydrazid], B., E., A., Benzalderiv. 2 2613.
[Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-[essigsäure-hydrazid], B., E., A., Benzalderiv. 2 2603.
- C₁₆H₁₈O₄N₂** Tetramethoxy-2.4.2'.4'-azobenzol (Azo-resorcin-dimethyläther), B., E., A., färber. Vergl. mit d. Isomeren 2 2388.
Tetramethoxy-2.4.3'.4'-azobenzol (Azo-veratrol), B., E., A., färber. Vergl. mit d. Isomeren 2 2388.
Tetramethoxy-2.5.2'.5'-azobenzol (Azo-hydrochinon-dimethyläther), B., Schmp.: färber. Vergl. mit d. Isomeren 2 2389.
- C₁₆H₁₉O₄N** [Methyl-imino]-1.5-[benzoyl-oxy]-3-*cyclo*-heptan-carbonsäure-2. — Methylester (Cocain), Capillaranalyt. Bestimm. 1 560.
- C₁₆H₁₉N₃S** Bis-[dimethyl-amino]-2.7-phenthiazin (Leuko-methylenblau), B. aus Methylenblau u. Na₂SO₃, E., A. 3 3175.
- C₁₆H₂₁ON** Benzoesäure-[methyl-2-acetyl-5-*cyclo*-hexyl]-amid, B., E., A. 2 2565.
- C₁₆H₂₁ON₃** Benzochinon-1.4-(*p*-dimethylamino-phenylimid)-4-[dimethyl-imoniumhydroxyd]-1. — Chlorid (Tetramethylphenylindamin), B., E. d. ZnCl₂-Doppelsalz., Einw. von SO₂, Oxydat. von — + Anilin 3 3177.
- C₁₆H₂₃O₃N** Methyl-2-*n*-butyl-1-methoxy-8-methylendioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4] (α -*n*-Butyl-hydrokotarnin), B., E.: A. von Salzen; Jodmethylat 2 2355.
- C₁₆H₂₄O₄N₄** *N*-[Dimethoxy-3.4-phenacyl]-hexamethylentetramoniumhydroxyd. — Bromid, B., E., Überf. in [Amino-aceto]-4-veratron 2 1549.
- C₁₆H₂₅ON** Benzoesäure-[*n*-nonyl-amid], B., E., A., Überf. in Nonylbromid 2 1470.

$C_{16}H_{25}O_2N$ [α -Oxy-*n*-propyl]-2-*o*-xylylen-1-piperidiniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 481, 487.

$C_{16}H_{25}O_3N$ Dimethyl-2,2-*n*-butyl-1-methylenedioxy-6,7-[tetrahydro-1,2,3,4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A. 2 2359.

Dimethyl-2,2-*i*-butyl-1-methylenedioxy-6,7-[tetrahydro-1,2,3,4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E. 2 2359.

$C_{16}H_{29}ON$ Trimethyl-[η -phenyl-*n*-heptyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 3 2879.

16 IV

$C_{16}H_6O_2N_2Br_4$ Bis-[dibrom-5,7-indol-2]-indigo (Tetrabrom-5,7,5',7'-indigo), B. aus [Carboxy-2-dibrom-4,6-anilino]-essigsäure, E., A. 1 430.

$C_{16}H_8O_2N_2Br_2$ Bis-[brom-5-indol-2]-indigo (Dibrom-5,5'-indigo), Verh. geg. $NaOC_2H_5$ 2 1229.

$C_{16}H_8O_2N_2Br_4$ Bis-[oxo-3-dibrom-5,7-dihydro-2,3-indolyl-2] (Tetrabrom-5,7,5',7'-indigweiß), Verh. zur Faser 2 1651.

$C_{16}H_9O_2NS$ Indol-2-thionaphthen-2'-indigo, B. aus [Thioindigo-Scharlach]-anil-2 u. Indoxyl, E., A. 1 347, 353; Aufspalt. u. Überf. in Oxy-3-thionaphthen-aldehyd-2 3 3099, 3106.

Indol-2-thionaphthen-3'-indigo, Aufspalt. u. Überf. in Oxy-2-thionaphthen-aldehyd-3 3 3107.

Indol-3-thionaphthen-2'-indigo (Thioindigo-Scharlach), Desmotropie-Erscheinungg. bei Anilen d. —; B. aus d. [*p*-Dimethylamino-anil]-2 1 341, 347, 351, 354; Aufspalt. zu Oxy-2-indol-aldehyd-3 3 3098.

Thiochindolin-carbonsäure-6 ([Phenylene-chinolylen-2,3-carbonsäure-4]-sulfid), B., E., A., CO_2 -Abspalt. 2 2586.

$C_{16}H_{10}O_8N_2S_2$ [Bis-indol-2-indigo]-disulfonsäure-5,5' (Indigo-carmin), B. auf d. Faser 2 1227.

$C_{16}H_{11}O_9NS$ Oxy-2-thionaphthen-[aldehyd-3-(*o*-carboxy-phenyl)-imid], B., E. 3108.

$C_{16}H_{13}O_2NS$ Phenyl-[β -phthalimido-äthyl]-sulfid, B., E., A., Verseif. 3 3632.

$C_{16}H_{13}O_4NS$ Phenyl-[β -phthalimido-äthyl]-sulfon, B., E., A., Verseif. 3 3631.

$C_{16}H_{13}O_5N_2As$ [(β -Naphthol-azo)-4-oxy-3-phenyl]-arsinsäure, B., E., Redukt. 3 3579.

$C_{16}H_{14}O_4N_2As$ [Amino-5-(β -naphthol-azo)-2-phenyl]-arsinsäure, B., E., Redukt. 3 3303.

$C_{16}H_{15}ONS$ *p*-Tolyl-[β -anilino- β -sulfhydryl-vinyl]-keton(?), B., E., A. 2 1696.

$C_{16}H_{15}ON_2Cl$ Verb. $C_{16}H_{15}ON_2Cl$, B. aus Äthyl-[β -(chlor-2-naphthyl-1)-äthyl]-keton u. Semicarbazid, E., A. 2 2105.

$C_{16}H_{16}ON_3Cl$ Äthyl-[β -(chlor-2-naphthyl-1)-vinyl]-[keton-semicarbazon], B., E., A. 2 2104.

$C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$ Bis-[(acetyl-amino)-4-phenyl]-disulfid (Dithio-acetanilid), B. aus Rhodan-4-acetanilid, E., A. 3 3643.

$C_{16}H_{17}ON_3S_2$ Diphenyl-1,4-[methyl-thio]-3-thion-5-[triazol-1,2,4-dihydrid-1,5]-*S*-methylhydroxyd-5. — Jodid, B., E., A. 1 581.

- $C_{16}H_{18}ON_2S_2$ Essigsäure-[(methylthio-4'-anilino)-4-methylthio-3-anilid], B., E., A., Oxydat. 1 624.
- $C_{16}H_{18}O_3N_1S$ Dimethylamino-7-nitro-?-phenthiazinon-2-[dimethyl-imoniumhydroxyd]-2. — Chlorid (Methylengrün), Einw. von SO_2 3 3173.
- $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2$ Essigsäure-[(methylsulfonyl-4'-anilino)-4-methylsulfonyl-3]-anilid, B., E., A. 1 624.
- $C_{16}H_{18}O_5N_4S_2$ Bis-dimethylamino-2.7-nitro-?-phenthiazin-sulfonsäure-? (Leuko-methylengrün-sulfonsäure), B., E., A., Redukt. 3 3176.
- $C_{16}H_{19}ON_3S$ Dimethylamino-7-phenthiazinon-2-[dimethyl-imoniumhydroxyd-2]. — Chlorid (Methylenblau), Einw. von SO_2 u. Sulfiten 3 3172.
- $C_{16}H_{19}O_3N_3S_2$ Bis-dimethylamino-2.7-phenthiazin-sulfonsäure-10, B., E. 3 2173.
Bis-dimethylamino-2.7-phenthiazin-sulfonsäure-?, B. aus Methylenblau + $NaHSO_3$, E., A. 3 3175.
- $C_{16}H_{20}O_3N_4S_2$ Bis-dimethylamino-2.7-amino-?-phenthiazin-sulfonsäure-? (Amino-leukomethylenblau-sulfonsäure), B., E., A. d. Zn-Salz. 3 3176.
- $C_{16}H_{21}O_3N_3S$ Leuko-[N,N'-tetramethyl-phenylindamin]-sulfonsäure, B., E., A. 3 3177.

C_{17} -Gruppe.

- $C_{17}H_{12}$ [Benzanthren-1.9], B. aus Anthracen, Glycerin u. H_2SO_4 ; Entsteh. aus Benzanthron u. —dihydrid; Nomenklatur d. Derivv., E., A., Pikrat, Bromier. 2 1661, 1667.
i-Chrysofluoren (von Gräbe), Erkenn. als [Benzanthren-1.9-dihydrid] 2 1671.
- $C_{17}H_{14}$ Benzyl-1-naphthalin, Erkenn. d. »*i*-Chrysofluorens« aus — als [Benzanthren-1.9-dihydrid] 2 1671.
[Benzanthren-1.9-dihydrid], B. aus Benzanthron, E., A., Pikrat, Bromier. 2 1668; B. aus Benzyl-1-naphthalin; Ident. von Gräbes »*i*-Chrysofluoren« mit —; E., A., Pikrat, Überf. in Violanthron 2 1672.
Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{14}$ ($C_{17}H_{16}$?) (von Liebermann u. Roka), Ident. mit [Benzanthren-1.9-dihydrid] 2 1670.
- $C_{17}H_{16}$ Bis-indan-spiran-2.2', Definit., Derivv. 1 1023.

17 II

- $C_{17}H_{10}O$ [Benzanthron-1.9], B. aus Anthranol, Anthrachinon od. Anthrahydrochinon, Glycerin u. H_2SO_4 ; Redukt.-Prodd., Nomenklatur d. Derivv.; E., A., Oxydat. 2 1659, 1665; Ident. von Gräbes »*i*-Chrysofluorenon« mit — 2 1671.
i-Chrysofluorenon (von Gräbe), Erkenn. als [Benzanthron-1.9] 2 1671.
- $C_{17}H_{10}Br_2$ *ms*-Dibrom-[benzanthren-1.9], B., E., A. 2 1668.
- $C_{17}H_{12}O$ *ms*-Oxy-[benzanthren-1.9] (Dihydro-benzanthron), B., E. 2 1661, 1666.

- C₁₇H₁₂O₂** Dioxo-3,3'-bis-[inden-dihydrid-1,2]-spiran-2,2' (Bis-hydrindon-1,1'-spiran-2,2'), B., E., A. 1 1026.
Diphenyl-2,5-pyron-1,4, B. aus Diphenyl-1,2-benzoyl-5-dioxo-4,6-[pyron-1,4-dihydrid-5,6], E., A. 3 3652.
- C₁₇H₁₂O₃** [γ,γ -Diphenyl- β -propylen- α,β -dicarbonsäure]-anhydrid, Einw. von NaOC₂H₅ 2 1297.
- C₁₇H₁₂O₄** [γ,γ -Diphenyl- γ -oxy- α -propylen- α,β -dicarbonsäure]-lacton (γ,γ -Diphenyl-aconsäure), B. aus γ,γ -Diphenyl- β -brom-paraconsäure u. der Ester. 2 1299.
- C₁₇H₁₂O₈** Kohlensäure-[(acetyloxy)-2'-benzoyloxy]-2-benzoesäure]-anhydrid. — Äthylester, Einw. von Pyridin 1 439.
- C₁₇H₁₂O₁₂** Tris-[acetyl-oxy]-3,5,8-bicyclo-[2,2,2]-[octatraen-1:7,2:3,4:8,5:6]-tricarbonsäure-2,6,7 (?). — Triäthylester, B., E., A., Molgew., Verseif. 2 1876, 1880.
- C₁₇H₁₂Br₂** Dibrom-[benzanthren-1,9-dihydrid], B., E., A. 2 1670.
- C₁₇H₁₃Br** Brom-[benzanthren-1,9-dihydrid], B., E., A. 2 1670.
- C₁₇H₁₄O** Phenyl-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl]-keton (Cinnamyliden-acetophenon), Lichtreakt. d. —; Polymerisat. u. Überf. in *i*— 1 869; spektrochem. Verh. 1 962.
i-Cinnamyliden-acetophenon, B., E., A., Mol.-Gew., photochem. Verh. 1 871.
- C₁₇H₁₄O₂** Methyl-4-benzal-2-oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1,2], B., E., A. 3 3696.
[δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[β -(furyl-2)-vinyl]-keton (Furfuryliden-cinnamyliden-aceton), B., E., Einw. von Phenylhydrazin 2 2701.
- C₁₇H₁₄O₃** Methyl-7-[*o*-methoxy-phenyl]-4-cumarin, B., E., A. 3 3258, 3265.
Methyl-4-oxo-1-[benzoyl-oxy]-7-[inden-dihydrid-1,2], B., E., A. 3 3696.
Acetyl-dibenzoyl-methan, Verh. geg. alkoh. Bromlg. 2 2721.
- C₁₇H₁₄O₄** [Dimethoxy-2',5'-benzoyl]-2-cumaron, B., E., A., Phenylhydrazon 3 3216.
 γ,γ -Diphenyl- β -propylen- α,β -dicarbonsäure (γ,γ -Diphenyl-itaconsäure). — α -Äthylester, B., E., A., Krystallograph. (Reinisch), Verseif., Bromier. 2 1297. — β -Äthylester, B., E., A., Krystallograph. (Reinisch), Verseif., Bromier., Überf. in d. Diäthylester 2 1297. — Diäthylester, Darst. 2 1299.
- C₁₇H₁₄N₂** Bis-[chinolin-dihydrid-3,4]-spiran-3,3', Definit, Deriv. 1 1023.
- C₁₇H₁₆O₃** α -Phenyl- α -[methoxy-2-phenyl]- α -propylen- β -carbonsäure (α -Methyl- β -*o*-anisyl-zimtsäure), B., E., Methylester, Amid, photochem. Umlager. 1 665.
allo- α -Phenyl- α -[methoxy-2-phenyl]- α -propylen- β -carbonsäure (*allo*- α -Methyl- β -*o*-anisyl-zimtsäure), B., E., Methylester, Amid, photochem. Verh. 1 665.
Essigsäure-[(*o*-methoxy-cinnamenyl)-4-phenyl]-ester (Methoxy-2-[acetyl-oxy]-4'-stilben), B., E., A., Dibromid 2 1846.

- C₁₇H₁₆O₄** [Dimethoxy-2,5-phenyl]-[oxy-2'-cinnamenyl]-keton (Oxy-2-dimethoxy-2',5'-chalkon), B., E., A., Acetylier. u. Überf. in [Dimethoxy-2',5'-benzoyl]-2-cumaron **3** 3216.
- α -[Methoxy-2-phenyl]- β -[methoxy-4-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (α -o-Anisyl-*p*-methoxy-zimtsäure), B., E., A., CO₂-Abspalt. **2** 1850.
- α -[Methoxy-4-phenyl]- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -carbonsäure (α -*p*-Anisyl-*o*-methoxy-zimtsäure), B., E., A., CO₂-Abspalt. **2** 1852.
- α, γ -Diphenyl-propan- β, β -dicarbonsäure (Dibenzyl-malonsäure), Nitrier. d. — u. ihr. Esters **1** 1026.
- Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-cumaran-carbonsäure-2, B., E., A., Piperidid, Methylester, Hydrazid, Azid **3** 3257, 3260.
- C₁₇H₁₆O₆** Diphenyl-5,5-trioxy-3,4,5-[furan-tetrahydrid]-carbonsäure-2 (Diphenyl-aldoerythrose-carbonsäure), B., E., A.: Salze, Verh. geg. Phenylhydrazin **3** 3545, 3552.
- C₁₇H₁₆N₂** *o*-Anilino- α, γ -butadien- α -[aldehyd-phenylimid] (*enol*-Glutaconaldehyd-dianilid), Überf. d. Pyridiniumhydroxyd-[carbonsäure-1-diphenylamids] in — **2** 1587, 1592.
- C₁₇H₁₇N₃** Methyl-[methyl-1-indolyl-2]-[keton-phenylhydrazon], B., E., A. **1** 267.
- C₁₇H₁₈O₂** Äthyl-[(*p*-methoxy-cinnamenyl)-2-phenyl]-äther (Methoxy-4-äthoxy-2'-stilben), B., E., A. **2** 1852.
- Äthyl-[(*o*-methoxy-cinnamenyl)-4-phenyl]-äther (Methoxy-2-äthoxy-4'-stilben), B., E., A. **2** 1846.
- C₁₇H₁₈O₄** Diphenyl-2,2-[oxy-methyl]-5-dioxy-3,4-[furan-tetrahydrid] (Anhydro-[α, α -diphenyl-arabit]), B., E., A., Oxydat. **3** 3544, 3551.
- α -Methyl- β -phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]- β -oxy-propionsäure. — Methylester, B., E., A., Dehydratat. **1** 665.
- C₁₇H₁₈O₅** [Methoxy-4-phenyl]-[dimethoxy-3',4'-phenyl]-essigsäure, B., E., A., CO-Abspalt., NH₄-Salz **2** 2610.
- C₁₇H₁₉N** Diphenyl-2,6-piperidin, Alkylier. **1** 488.
- C₁₇H₂₀O₂** Äthyl-[α -methyl- β, β -diphenyl- β -oxy-äthyl]-äther(?), Photochem. B. aus Benzophenon + Diäthyläther, E., A. **2** 1557.
- C₁₇H₂₀O₅** α, α -Diphenyl-*l*-arabit, B., E., A., Tetrabenzoylderiv., Oxydat., Anhydroverb. **3** 3543, 3549.
- C₁₇H₂₂O** Methyl-2-*i*-propyl-3-benzyliden-?-*cyclo*-hexanon-1, B., E. **1** 467.
- C₁₇H₂₃N₂** Bis-[dimethylamino-4-phenyl]-methan, B. aus d. Ketazin d. Michlerschen Ketons, E. **2** 2211.
- C₁₇H₂₃N₄** Bis-[dimethylamino-4-phenyl]-keton-hydrazon, Überf. in d. Ketazin **2** 2211.
- C₁₇H₂₄O₂** β -Phenyl-äthylen- α -[carbonsäure-(α -metho-*n*-heptyl)-ester] (Zimtsäure-*sek.*-octylester), B., E., A., Polymerisat. **1** 841.
- C₁₇H₃₃N** *n*-Hexadecyl-cyanid (Margarinsäurenitril), B., E., A., Redukt. **2** 1472.

C₁₇H₃₅Cl α -Chlor-*n*-heptadecan, Darst. aus Stearinsäure bzw. Cetyljodid, E., A. 2 1473.

C₁₇H₃₇N *n*-Heptadecyl-amin, B., E., Benzoylderiv. 2 1473.

17 III.

C₁₇H₉O₂N *ang.* [Pyridino-1,2-anthrachinon] (β -Anthrachinolin-chinon), B., Redukt. u. Kondensat. mit Glycerin 2 1657.

lin.-[Pyridino-2,3-anthrachinon] (γ -*lin.*-Anthrachinolin-chinon), B., E., A. 2 1657 Anm. 4.

C₁₇H₉O₃N Carbochindolin-carbonsäure-6 (Phenylen-[chinolylen-2,3-carbonsäure-4]-keton), B., E., A., CO₂-Abspalt. 2 2587.

C₁₇H₁₀O₂S₂ [(Oxy-3'-thionaphthenyl-2')-methylen]-2-oxo-3-[thionaphthen-dihydrid-2,3], B., E., A., Na-Salz 3 3099, 3106.

C₁₇H₁₀O₃N₂ [β -Phenyl- β -cyan- α -(carboxyl-oxy)-äthylen- α -carbonsäure]-[phenyl-imid], B., E., A., Spalt., Umwandl. in Diphenyl-1,3-imino-2-oxo-5-oxy-4-[pyrrol-dihydrid-2,5] 1 984.

C₁₇H₁₀O₄N₄ [*o,p*-Dinitro-phenyl]-1-perimidin, B., E., A., Pikrat. 2 1742.

C₁₇H₁₀O₅N₄ [*o,p*-Dinitro-phenyl]-1-oxo-2-[perimidin-dihydrid-2,3], B., E., A. 2 1743.

C₁₇H₁₁ON Amino-2-[benzanthron-1,9], B. aus Amino-2-anthranol. Glycerin u. H₂SO₄ 2 1658 Anm.

C₁₇H₁₁O₂N [Indochinolin-2,3:2',3'-carbonsäure-6, B., E., A., CO₂-Abspalt. u. Überf. in Bis-[indochinolin-2,3:2',3'-ylen-3,3'] 2 2588.

C₁₇H₁₁O₄N β -[(Benzoyl-oxy)-2-phenyl]- α -cyan-äthylen- α -carbonsäure, B., E., A. 1 275.

C₁₇H₁₂O₂N₂ [(Oxy-3'-indolyl-2')-methylen]-2-oxo-3-[indol-dihydrid-2,3], B., E.; A. d. Hydrochlorids 3 3099, 3105.

C₁₇H₁₂O₆N₄ Kohlensäure-[(*o,p*-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1]-amid. — Äthylester, B., E., A., Abspalt. von Alkohol 2 1743.

C₁₇H₁₂N₂Cl₂ Bis-[chlor-2-chinolin-dihydrid-3,4]-spiran-3,3', B., E., A., Redukt. 1 1025.

C₁₇H₁₃ON Diphenyl-2,6-oxo-4-[pyridin-dihydrid-1,4], B. aus Phenyl-2-benzoyl-5-dioxo-4,6-[pyran-1,4-dihydrid-5,6], E., A., Salze 3 2829; B. aus Methyl-1-phenyl-2- u. Diphenyl-1,2-benzoyl-5-dioxo-4,6-[pyran-1,4-dihydrid-5,6]; E., A. d. Hydrochlorids 3 3651.

Diphenyl-2,6-oxo-4-[pyridin-dihydrid-1,4] (von Feist), Erkenn. als Phenyl-2-benzoyl-5-dioxo-4,6-[pyridin-tetrahydrid-3,4,5,6] 3 2826.

C₁₇H₁₃O₄Br [γ,γ -Diphenyl- γ -oxy- β -brom-propan- α,β -dicarbonsäure]- γ -lacton (γ,γ -Diphenyl- β -brom-paraconsäure), B. aus γ,γ -Diphenyl-itaconsäure- α -äthylester, E., A., Äthylester, Überf. in γ,γ -Diphenyl-aconsäure 2 1299.

C₁₇H₁₃O₅N₅ Methyl-3-phenyl-1-[*o*-carboxy-*p*-nitro-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 480.

[Phenyl-1-(*p*-nitro-benzolazo)-4-oxy-5-pyrazolyl]-essigsäure, B., E., CO₂-Abspalt., Äthylester 3 2846.

[*p*-(Methyl-3'-oxy-5'-*i*-oxazolyl-4')-azo-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure, B., E., A. 1 613.

- C₁₇H₁₄ON₂**. [Chinolin-dihydrid-3.4]-[oxy-2-chinolin-dihydrid-3.4]-spiran-3.3', B., E., A. 1 1025.
o-Toluolazo-1-naphthol-2, Thermochem. üb. B. aus *o*-Toluoldiazoniumchlorid u. Na- β -Naphtholat 2 2439.
p-Toluolazo-1-naphthol-2, Thermochem. üb. B. aus *p*-Toluoldiazoniumchlorid u. Na- β -Naphtholat 2 2438.
- C₁₇H₁₄O₂N₂** Bis-[oxy-2-chinolin-dihydrid-3.4]-spiran-3.3', B., E., A., Redukt. d. Chlorids 1 1024.
- C₁₇H₁₄O₂Cl₂** α, γ -Diphenyl-propan- β, β -bis-[carbonsäure-chlorid] (Dibenzyl-malonylchlorid), B., E., Überf. in Bis-hydrindon-1.1'-spiran-2.2' 1 1026.
- C₁₇H₁₄O₃N₂** Methyl-1-oxy-2-indol-[aldehyd-3-(*m*-carboxy-phenyl)-imid], B., E. 3 3104.
 Phenyl-1-[*p*-methoxy-phenyl]-5-pyrazol-carbonsäure-3, B., E., * A., Cu-Salz 2 2699.
- C₁₇H₁₄O₃N₄** Methyl-3-phenyl-1-[*o*-carboxy-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 479.
 [(Phenyl-1-oxy-5-pyrazolyl-3)-oxo-essigsäure]-phenylhydrazon.
 — Äthylester, B., E., A. 3 2840.
- C₁₇H₁₄O₄N₄** Dimethylamino-2-[(α -cyan-nitro-4-benzal)-amino]-5-benzoesäure, B., E., A.; Berichtig. zu B. 43, 3539 [1910] 1 547.
- C₁₇H₁₄O₄N₆** [*p*-(Methyl-3'-oxy-5'-pyrazolyl-4')-azo-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure, Bildd., E., A., Deriv. 1 611.
- C₁₇H₁₄O₅N₂** [*o*-Nitro-benzoyl]-2-methylendioxy-6.7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A., Kondensat. mit Opiansäure 2 2043.
- C₁₇H₁₄O₆N₄** [*p*-(β -Oxo- η -buttersäure- α -azo)-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure. — Äthylester, B., E., A., Salze, Einw. von Hydrazin, Benzoyl-, Phenyl- u. Dinitro-2.4-phenylhydrazin, Hydroxylamin u. Semicarbazid 1 610.
- C₁₇H₁₄O₈N₂** α, γ -Bis-[nitro-2-phenyl]-propan- β, β -dicarbonsäure (Bis-[*o*-nitro-benzyl]-malonsäure). — Diäthylester, Redukt. 1 1024.
- C₁₇H₁₅O₂N** Methyl-2-[dimethyl-2'.5'-indolyl-3']-5-benzochinon-1.4, B., E., A. 3 3614.
- C₁₇H₁₅O₃N** Essigsäure-[(α -cyan-*p*-methoxy-benzyl)-4-phenyl]-ester, B., E., A. 2 2599.
- C₁₇H₁₅O₃N₃** Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-cumaran-[carbonsäure-2-azid], B., E., Überf. in d. Urethan 3 3261.
- C₁₇H₁₅O₃Br** Methyl-7-[*o*-methoxy-phenyl]-4-brom-3-[cumarin-dihydrid-3.4], B., E., A., Einw. von NaOH u. Chinolin 3 3256, 3259, 3265.
- C₁₇H₁₅O₅Br₃** Verb. C₁₇H₁₅O₅Br₃, B. aus [Methylendioxy-3.4-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, E., A. 2 1481.
- C₁₇H₁₅O₆N** α -Phenyl- γ -[nitro-4-phenyl]-propan- β, β -dicarbonsäure (*p*-Nitro-dibenzylmalonsäure). — Diäthylester, B., E. 1 1026.
- C₁₇H₁₆ON₂** Methyl-1-oxy-2-indol-[aldehyd-3-*p*-tolylimid], B., E. 3 3104.
 [α -Phenyl- γ, δ -dioxo- α -amylen]- δ -phenylhydrazon ([Acetyl-cinamoyl]-phenylhydrazon), B., E., A. 1 885.

- C₁₇H₁₆ON₄** Methyl-1,2-diamino-1,3-[pheno- α,β -naphthazonium-hydroxyd], B., E., A. von Salzen 2 2620.
 Methyl-3-phenyl-1-[*o*-methyl-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 475.
 Methyl-3-phenyl-1-[*p*-methyl-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B. aus d. entspr. *i*-Oxazol, E., A. 1 476; B. aus d. Carbonsäure-3', E., A. 3 2846.
- C₁₇H₁₆O₃Br₂** Essigsäure-[(β -*p*-methoxyphenyl- α,β -dibrom-äthyl)-4-phenyl]-ester (Methoxy-2-[acetyl-oxy]-4'-stilben-dibromid), B., E. 2 1847.
- C₁₇H₁₆O₄S** Methyl-7-trimethoxy-2,3,4-thioxanthon, B., E., A. 2 2147.
- C₁₇H₁₇O₂N** Methyl-2-phenyl-1-methylendioxy-6,7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1,2,3,4] (α -Phenyl-hydrohydrastinin), B., E.; A. d. Hydrats 2 2358.
 [Methoxy-4-phenyl]-[äthoxy-4'-phenyl]-acetonitril, B., E., A. 2 2609.
 α -Phenyl- α -[methoxy-2-phenyl]- α -propylen- β -[carbonsäureamid], B., E., A., photochem. Umlager. 1 666.
allo- α -Phenyl- α -[methoxy-2-phenyl]- α -propylen- β -[carbonsäureamid], B., E., A., photochem. Verh. 1 666.
 β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-methylamid], B., E., A., photochem. Umlager. 1 664.
allo- β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-methylamid], B., E., A., photochem. Umlager. 1 664.
- C₁₇H₁₇O₃N** [Methoxy-4-phenyl]-[dimethoxy-3',4'-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Verseif. 2 2609.
- C₁₇H₁₇O₄N** [Methyl-6-(*o*-methoxy-phenyl)-3-cumaranyl-2-amino]-ameisensäure. — Äthylester, B., B., A., Überf. in Methyl-*o*-anisyl-3-cumaron 3 3261.
- C₁₇H₁₇O₄Br** α -[Oxy-4-phenyl]- β -[äthoxy-2-phenyl]- β -brom-propionsäure, B., E., A., Einw. von Soda 2 1852.
- C₁₇H₁₇O₅N** [*N*-Benzyl-carbazoxy]-2-dimethoxy-5,6-benzoesäure (Opiansäure-*N*-benzyloxim), B., E., A., Mol.-Gew., Verss. zur Spalt., Cinchonin-Salz 1 762.
- C₁₇H₁₈O₃N₂** Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-cumaran-[carbonsäure-2-hydrazid], B., E., Einw. von N₂O₈ 3 3260.
- C₁₇H₁₈O₄N₆** α,ϵ -Bis-benzolazo- α,ϵ -dinitro-*n*-pentan, B., E., A. 2 2531.
- C₁₇H₁₉O₂N** Anilino-ameisensäure-[δ -phenyl-*n*-butyl]-ester, B., E., A. 3 2872.
- C₁₇H₁₉O₃N** Morphin, Einw. von H₂O₂, Konstitut. 1 105; katalyt. Redukt. zu Dihydro— 2 1829, 3 2865; Methylier. d. alkoh. Hydroxyls 2 2633; XII. Methyläther d. Kodeins u. sein Verh. bei d. erschöpfend. Methylier. 2 2754.
 δ -[Methylendioxy-3,4-phenyl]- α,γ -butadien- α -[carbonsäure-piperidid] (Piperin), Katalyt. Redukt. 3 2866, 2943.
 Base C₁₇H₁₉O₃N, B. aus [Kodeinoxyd]-sulfonsäure-Hydrat; A. d. Hydrochlorids 2 2347.

- C₁₇H₁₉O₄N**, Morphin-*N*-oxyd, Konstitut. d. Nitrats u. d. Verb. C₃₄H₃₈O₁₃N₄ 1 108; Einw. von Acetanhydrid + H₂SO₄ 2 2342.
- C₁₇H₁₉O₅Br₃** Verb. C₁₇H₁₉O₅Br₃, B. aus [Oxy-4-methoxy-3-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, E., A. 2 1480.
- C₁₇H₂₀ON₂** Bis-[dimethylamino-4-phenyl]-keton (Michlersches Keton), Einw. von Hydrazin 2 2211.
Methyl- $[\alpha$ -phenyl- α -oxy-äthyl]-keton-[methyl-phenyl-hydrazon], B., E., A., Spalt. 1 407.
- C₁₇H₂₀O₂N₄** Propan- α , γ -bis-[carbonsäure-phenylhydrazid], B., E., A. 2 2427.
- C₁₇H₂₁ON** Methyl-allyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd, Beständigk. d. Lsgg. d. *d*- in organ. Solvenzien u. Leitfähigk. d. alkoh. Lsg. d. Bromids; Verh. d. Lsgg. d. Jodids geg. d. Licht 2 1408, 1414; kryoskop. Verh. d. Salze in Bromoform u. Wasser; Bestimm. d. Zerfallsgeschwindigk. d. *d*, *l*- u. *d*-bromids; Leitfähigk. d. Jodids in Chloroform 3 3073, 3078.
- C₁₇H₂₁O₃N** [Morphin-dihydrid], B., E., A., Salze, pharmakolog. Wirk. 2 1829, 3 2865.
- C₁₇H₂₁O₄N** Cocain, s. C₁₆H₁₉O₄N, [Methyl-imino]-1.5-[benzoyl-oxy] 3-*cyclo*-heptan-carbonsäure-2, Methylester d. —.
- C₁₇H₂₂ON₂** Trimethyl-2.2.3-[α -(benzoyl-amino)-*i*-propyl]-5-pyrrol (Pentamethyl-2.2.3.5.6-[benzoyl-amino]-5-[pyridin-dihydrid-2.5] ?), B., E., A. 1 69.
- C₁₇H₂₃ON** Methyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd, Einfl. d. Medien u. d. Licht. auf d. Zerfallsgeschwindigk. d. *d*-Bromids. 2 1406; kryoskop. Verh. d. Salze in Bromoform 3 3073.
Benzoessäure-[methyl-2-(α -metho-vinyl)-5-*cyclo*-hexyl]-amid (Benzoyl-dihydrocarvylamin), Oxydat. mit Ozon 2 2565.
Benzoessäure-[methyl-2-(α -metho-äthyliden)-5-*cyclo*-hexyl]-amid (Benzoyl- α -dihydroterpenylamin), B., E., A., Oxydat. mit Ozon 2 2563.
stereoisom. Benzoessäure-[methyl-2-(α -metho-äthyliden)-5-*cyclo*-hexyl]-amid (Benzoyl- β -dihydroterpenylamin), B., E., A. 2 2564.
- C₁₇H₂₃O₃N** δ -[Methylenedioxy-3.4-phenyl]-*n*-valeriansäure-piperidid (Piperin-tetrahydrid), B., E., A. 3 2866; B., E., A., Verseif. 3 2943.
- C₁₇H₂₇O₄N** Dimethyl-2.2-*n*-butyl-1-methoxy-8-methylenedioxy-6.7-[tetrahydro-1.2.3.4-*i*-chinoliniumhydroxyd] (α -*n*-Butyl-hydrokotarnin-methylhydroxyd). — Jodid, B., E., A. 2 2355.

17 IV

- C₁₇H₉O₂ClS₂** [(Oxy-3'-thionaphthenyl-2')-methylen]-2-oxo-3-chlor-6-[thionaphthen-dihydrid-2.3], B., E., A. 3 3107.
- C₁₇H₁₁O₂NS** [Methyl-1-indol-3]-thionaphthen-2'-indigo (*N*-Methyl-Thioindigo-scharlach), B., E., A., Spalt. 3 3102.
- C₁₇H₁₁O₂N₃S** [β -Naphthol-azo]-4-rhodan-3-phenol, B., E., A. 3 3642.
- C₁₇H₁₂ONCl** Oxy-1-chlor-4-naphthalin-[aldehyd-2-phenylimid], B., E., A. 3 3062.

- $C_{17}H_{12}ONBr$ Oxy-1-brom-4-naphthalin-[aldehyd-2-phenylimid], B., E., A. 3 3060.
- $C_{17}H_{13}ON_2Cl$ Oxy-1-chlor-4-naphthalin-[aldehyd-2-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3061.
- $C_{17}H_{13}ON_2Br$ Oxy-1-brom-4-naphthalin-[aldehyd-2-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3060.
- $C_{17}H_{15}O_4NS$ Phenyl- $[\gamma$ -phthalimido-*n*-propyl]-sulfon, B., E., A., Verseif. 3 3631.
- $C_{17}H_{19}O_6NS$ Sulfonsäure $C_{17}H_{19}O_6NS$, B. aus d. Kodein-sulfonsäure No. I, E., A. 2 2348.
- $C_{17}H_{24}ON_2S_2$ Trimethyl-[methylthio-3-(methylthio-4'-anilino)-4-phenyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 624.

C_{18} -Gruppe.

- $C_{18}H_{12}$ [Benz-1.2-anthracen] (Naphthanthracen von Gräbe), Definit., Derivv. 2 1662.
- Chrysen, Carboxylier. mit Oxalylchlorid 1 207.
- $C_{18}H_{16}$ α, ζ -Diphenyl-*n*-hexatrien, Farbe u. spektrochem. Verh. 2 1293 Anm.
- limol.* Inden (Diinden), B., E., A., Mol.-Gew., Konstitut., Oxydat, Kondensat. mit Benzaldehyd 2 1438.
- $C_{18}H_{18}$ Methyl-1-*i*-propyl-7-phenanthren (Reten), Einw. von Oxalylchlorid 1 857.
- $C_{18}H_{22}$ α, ζ -Diphenyl-*n*-hexan, B. bei Einw. von Mg auf γ -Phenyl-*n*-propylbromid 3 2872.
- $C_{18}H_{38}$ *n*-Octadecan, B. aus *n*-Nonylbromid 2 1471.

18 II

- $C_{18}H_{10}O_2$ [Benz-1.2-anthrachinon] (Naphthanthrachinon), Nitrier. 2 2370; Abbau zur Anthrachinon-dicarbonsäure-1.2; Oxydat. mit $KMnO_4$ u. HNO_3 3 2892.
- $C_{18}H_{12}O_4$ Phenyl-1-naphthalin-dicarbonsäure-2.3, Farbe u. spektrochem. Verh. 2 1294.
- [Acetyl-oxy]-3-dicumaronyl-2.3', B. aus [Cumaranyl-3']-2-oxo-3-cumaran u. Oxo-3-dicumaranylen-2.3', Verseif., Überf. in eine Verb. $C_{32}H_{16}O_4$ 1 118.
- Phenyl-2-benzoyl-5-dioxo-4.6-[pyran-1.4-dihydrid-5.6] (Dehydro-[benzoyl-essigsäure]), Einw. von NH_3 ; Erkenn. d. »Diphenyl-2.6-pyridons-1.4« von Feist als Phenyl-2-benzoyl-5-dioxo-4.6-[pyridintetrahydrid-3.4.5.6] 3 2826; Einw. von Methylamin u. Anilin; gegenseit. Verdräng. d. NH_3 u. d. Amine bei Pyridon-Derivv. 3 3648.
- $C_{18}H_{12}O_5$ [Leuko-oxindirubin]-acetat, B., E., A. 1 123.
- $C_{18}H_{14}O_3$ Dimethyl-6.6'-oxo-3-dicumaranylen-2.3', B., E., A., Überf. in Dimethyl-6.6'-oxindirubin bzw. dess. Leukoverb., sowie in Dimethyl-6.6'-[acetyl-oxy]-3-dicumaronyl-2.3' 1 120.
- $C_{18}H_{14}O_4$ Dimethyl-6.6'-[leuko-oxindirubin], B. aus Dimethyl-6.6'-oxo-3-dicumaranylen-2.3', E.; Phenylhydrazon, Oxim, Acetylverb. 1 120.
- Bis- $[\beta$ -carboxy-vinyl]-2.2'-diphenyl (Diphenyl-bis- β -acrylsäure-2.2'), B., E., A., Oxydat. 2 2304.

- C₁₈H₁₄O₇** Bis-[acetyloxy-2-benzoesäure]-anhydrid ([O-Acetyl-salicylsäure]-anhydrid), B. aus d. [Acetyl-salicylsäure]-kohlen säure-ester; Aufspalt. 1 434, 439.
- C₁₈H₁₅N₃** Amino-2-benzochinon-1.4-bis-phenylimid-1.4 (von Börnstein), Erkenn. als Anilin-5-Deriv. d. — 3 3080.
- C₁₈H₁₅P** Triphenyl-phosphin, Spektrochem. Verh. 3 3192.
- C₁₈H₁₅Sb** Triphenyl-stibin, Einw. von SbCl₃ 2 2316.
- C₁₈H₁₅Si** Triphenyl-silicyl, Verss. zur Darst.; B. von *dimol*. — 1 1178.
- C₁₈H₁₆O** Diphenyl-3.5-[*cyclo*-hexen-2-on-1], B. aus Diphenyl-2.6-oxo-4-oxy-2-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1, Diphenyl-2.6-oxo-4-[benzol-tetrahydrid-2.3.4.5- u. -1.2.5.6]-carbonsäureester-1 1 971, 979.
- C₁₈H₁₆O₂** Dimethyl-3.4-benzal-2-oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A. 3 3699.
Methyl-4-benzal-2-oxo-1-methoxy-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A. 3 3697.
- C₁₈H₁₆O₃** Dimethyl-2.4-oxo-1-[benzoyl-oxy]-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E. 3 3698.
- C₁₈H₁₆O₄** Methyl-3-[methoxy-4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. 3 3223.
Diphenyl-2.4-*cyclo*-butan-dicarbonsäure-1.3 (α -Truxillsäure), Spektrochem. Verh. 1 961.
- C₁₈H₁₆O₅** [Dimethoxy-2.4-phenyl]-[methylendioxy-3'4'-cinnameryl]-keton (Butein-methylenäther-3'4'-dimethyläther-2.4), B., E., A. 3 3504.
- C₁₈H₁₇N₅** Phenyl-10-triamino-1.3.7-[phenazin-dihydrid-9.10], B., E., Einw. von HCl 2 2624.
- C₁₈H₁₈O** Di-[hydrindyl-1]-äther, B., E., A. 2 1447.
- C₁₈H₁₈O₄** β,γ -Bis-[benzoyl-oxy]-*n*-butan, B., E., A. zweier stereoisom. — 2 1285.
Bis-[äthoxy-4-benzoyl] (Diäthoxy-4.4'-benzil, Phenetil), B., E., A., Phenylsazon, Umlager. 2 2464.
- C₁₈H₁₈O₅** Kohlen säure-[methyl-3-*i*-propyl-6-phenyl]-[carboxy-2'-phenyl]-ester (O-Carbothymoxy-salicylsäure), B., E., A. 3 3312.
- C₁₈H₁₈N₄** Verb. C₁₈H₁₈N₄ (aus Benzochinon-1.4-diimid u. Benzidin), Konstitut. 2 1504.
- C₁₈H₂₀O₅** Bis-[äthoxy-4-phenyl]-oxy-essigsäure, B., E. 2 2465.
- C₁₈H₂₄O₅** Kohlen säure-[methyl-3-*i*-propyl-6-*cyclo*-hexyl]-[carboxy-2'-phenyl]-ester (O-Carbomenthoxy-salicylsäure), B., E., A. 3 3312.
- C₁₈H₂₄N₂** Bis-[methyl-äthyl-amino]-4.4'-diphenyl (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-benzidin), B., E., A., Addit. von Alkylhaloiden 1 1061.
- C₁₈H₂₈N₂** Bis-[piperidino-methyl]-1.2-benzol (*o*-Xylylen-dipiperidid), Verbb. mit *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendibromid 1 486.
Bis-[piperidino-methyl]-1.3-benzol (*m*-Xylylen-dipiperidid), Verbb. mit *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendibromid 1 485.
Bis-[piperidino-methyl]-1.4-benzol (*p*-Xylylen-dipiperidid), E., Verbb. mit *o*-, *m*- u. *p*-Xylylendibromid 1 484.
- C₁₈H₃₆O₂** *n*-Heptadecan- α -carbonsäure (Stearinsäure), Abbau zu *n*-Heptadecylchlorid 2 1472.

18 III

$C_{18}H_9ON$ [Indolo-2,9-anthron], B., E., A., Verh. peg. Phenylhydrazin 2 2370, 2376.

$C_{18}H_9O_4N$ Nitro-1-[benz-1,2-anthrachinon], B., E., A., Redukt. 2 2370, 2374.

Nitro-4-[benz-1,2-anthrachinon], B., E., A., Redukt. 2 2370, 2375.

$C_{18}H_{10}O_6N_4$ [*o,p*-Dinitro-phenyl]-1-perimidin-carbonsäure-2. — Äthylester, B., E., A. 2 1745.

$C_{18}H_{10}O_{13}N_8$ Tetranitro-2-[acetyl-amino]-1-[*o,p*-dinitrophenyl-amino]-8-naphthalin, B., E. 2 1742.

$C_{18}H_{11}ON$ [Indolo-2,9-anthron-*O,N*-dihydrid], B., E., A., Oxydat. 2 2370, 2376.

$C_{18}H_{11}O_2N$ Amino-4-[benz-1,2-anthrachinon], B., E., A. 2 2372, 2375.

$C_{18}H_{10}O_6N_5$ Phenyl-10-trinitro-1,3,7-[phenazin-dihydrid-9,10], B., E., A., Redukt. 2 2623.

$C_{18}H_{12}O_4N_4$ Methylen-2,3-[*o,p*-dinitro-phenyl]-1-[perimidin-dihydrid-2,3] (?), B., E., A. 2 1747.

$C_{18}H_{12}O_7N_4$ Oxalsäure-[(*o,p*-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1]-amid, B., E., A. d. Methyl- u. Äthylesters, Abspalt. von H_2O 2 1744.

$C_{18}H_{12}O_8N_6$ [Trinitro-2,4,6-phenyl]-[anilino-2'-nitro-5'-phenyl]-amin, B., E., A., Einw. von NaOH 2 2622.

$C_{18}H_{13}O_3N$ Phenyl-2-benzoyl-5-dioxo-4,6-[pyridin-tetrahydrid-1,4,5,6], Erkenn. d. »Diphenyl-2,6-pyridons-1,4« von Feist als —; B., E., A., Aufspalt. u. Überf. in wirkl. Diphenyl-2,6-pyridon-1,4 3 2827; B. aus d. Methyl-1- u. Phenyl-1-Deriv. + NH_3 , E., Einw. von Methylamin u. Anilin 3 3653.

Diphenyl-2,6-oxo-4-[pyridin-dihydrid-1,4]-carbonsäure-3, B., E., A., CO_2 -Abspalt. 3 2828.

Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-2-(naphthyl-1')-amid] (α -Naphthyl-phthalamidsäure), B., E., A. 2 1964.

Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-2-(naphthyl-2')-amid] (β -Naphthyl-phthalamidsäure), B., E., A. 2 1964.

$C_{18}H_{13}O_4N$ Dimethyl-2,5-bis-[benzochinon-1',4'-yl-2']-3,4-pyrrol, B., E., A. 3 3609, 3615.

Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-2-(oxy-3'-naphthyl-1')-amid], B., E., A. 2 1964.

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ Bis-anilino-2,5-benzochinon-1,4, B. aus d. Imid-4, E. 1 223.

$C_{18}H_{14}O_2N_4$ [Oxy-2-indol-aldehyd-3]-aldazin, B., E., A. 3 3102.
[Oxy-3-indol-aldehyd-2]-aldazin, B., E. 3 3105.

$C_{18}H_{14}O_5N_4$ [(*o*-Carboxy-phenyl)-1-oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-phenylhydrazon. — Äthylester, B., E., A. 3 2842.

Essigsäure-[(*o,p*-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1]-amid, B., E., A., Nitrier. 2 1742.

$C_{18}H_{15}ON$ Methyl-1-[benzoyl-methylen]-2-[chinolin-dihydrid-1,2], B., E., A., Spalt. 2 1422.

$C_{18}H_{15}ON_3$ Phenyl-10-amino-1-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Acetylier. 2 2629.

- Phenyl-10-amino-2-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2627.
- Phenyl-10-amino-3-phenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Aposafrafin), Isomere d. — 2 2622, 2628.
- Amino-2(3)-anilino-5(6)-benzochinon-1.4-[phenyl-imid-4], B., E., A., Mol.-Gew., Hydrochlorid, Einw. von Anilin 1 230.
- Bis-anilino-2.5-benzochinon-1.4-imid-4 (Anilid von Caro), Darst., Spalt. 1 233.
- $C_{18}H_{15}O_2N$ Phenyl-[α -phthalimido-*i*-propyl]-keton, B., E., A., Verseif. 1 60.
- $C_{18}H_{15}O_4N$ Dimethyl-6.6'-[leuko-oxindirubin]-oxim, B., E., A. 1 123.
- $C_{18}H_{15}O_5N_7$ [*p*-(Methyl-3'-carbamino-1'-oxy-5'-*i*-oxazolyl-4')-azobenzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure, B., E., A. 1 613.
- $C_{18}H_{15}ClSi$ Triphenyl-chlor-silican, Einw. von Na; Darst., E., A., Vergl. mit Triphenyl-chlor-methan 1 1178.
- $C_{17}H_{16}ON_4$ Phenyl-10-diamino-1.3-phenazoniumhydroxyd. — Chlorid, Acetylier. 2 2628.
- Phenyl-10-diamino-2.6-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Acetylier. 2 2624.
- Phenyl-10-diamino-3.6-phenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Phenosafrafin), Isomere d. — 2 2622.
- $C_{18}H_{16}OSi$ Triphenyl-silicol, Einw. von Acetylchlorid: B., E., A. d. Na-Verb. 1 1179.
- $C_{18}H_{16}OTe$ Triphenyl-telluroniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2289.
- $C_{18}H_{15}O_2N_2$ Dimethylamino-2-phenonaphthazoxoniumhydroxyd. — Chlorid (Meldola-Blau), Einw. von SO_2 3 3173.
- N,N*-Diphenyl-*N'*-[ε -oxy- β,δ -pentadienyl]- bzw. -*N'*-[δ -formyl- α,γ -butadienyl]-harnstoff, B., E., A., Spalt. 2 1585, 1591.
- Pyridiniumhydroxyd-[carbonsäure-1-diphenylamid]. — Chlorid, B., Aufspalt. dch. Alkalien 2 1585, 1591.
- $C_{18}H_{16}O_3N_4$ [Phenyl-1-*p*-toluolazo-4-oxy-5-pyrazolyl-3]-essigsäure, B., E., A., CO_2 -Abspalt., Äthylester 3 2845.
- [*o*-Tolyl-1-oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-phenylhydrazon — Äthylester, B., E., A. 3 2841.
- [*p*-Tolyl-1-oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-phenylhydrazon. — Äthylester, B., E., A. 3 2841.
- $C_{18}H_{16}O_5Hg$ β,β' -Diphenyl- β,β' -oxido-diäthylquecksilber- α,α' -dicarbonsäure, B., E., A. 1 1049, 1056.
- $C_{18}H_{16}O_6N_2$ [α -Oxo-propan- α,β,γ -tricarbonsäure]-diphenylhydrazon. — Triäthylester, B., E., A. 2 1570.
- $C_{18}H_{16}O_6N_4$ Verb. $C_{18}H_{16}O_6N_4$ (aus Benzochinon-1.4-diimid u. Nitro-4-phenol), B., E., A., Konstitut. 2 1505.
- $C_{18}H_{17}O_3N$ Methyl-2-phenyl-1-methoxy-8-methyldioxy-6.7-[*i*-chinolin-dihydrid-1.2] (*N*-Methyl- α -phenyl-hydrotarkonin), B., E., A., Redukt. 2 2354.
- Essigsäure-[methyl-2-(α -cyan-*p*-methoxy-benzyl)-4-phenyl]-ester (Methyl-3-acetyloxy-4-phenyl)-[methoxy-4'-phenyl]-acetotnitril, B., E., A. 2 2601.

- C₁₈H₁₈ON₂** [α -Phenyl- γ,δ -dioxo- α -amylen]- δ -[methyl-phenyl-hydrazone] ([Acetyl-cinnamoyl]-[methyl-phenyl-hydrazone]), B., E., A. 1 885.
- C₁₈H₁₈ON₄** Methyl-3-phenyl-1-[*o,p*-dimethyl-benzolazo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 477.
- C₁₈H₁₈O₂N₆** [Diphenyl-1,3-dioxo-2,4-*cyclo*-butan]-disemicarbazon(?), B., E., A. 1 539.
- C₁₈H₁₈O₇N₂** α -[N β -Diphenyl-hydrazino]- α -oxy-propan- α,β,γ -tricarbonsäure. — Triäthylester, B., E., A., Überf. in Oxalbernsteinsäure-diphenylhydrazon 2 1570.
- C₁₈H₁₉O₂N** Methyl-2-benzyl-1-methylendioxy-6,7-[*i*-chinolinetetrahydrid-1.2.3.4] (α -Benzyl-hydrohydrastinin), B., E.: A. von Salzen; Jodmethylat 2 2360.
Apokodein, B. aus Chlorokodid 2 2755.
 β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthyliden- α -[carbonsäure-äthylamid], B., E., A., photochem. Umlager. 1 664.
allo- β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthyliden- α -[carbonsäure-äthylamid], B., E., A., photochem. Umlager. 1 664.
- C₁₈H₁₉O₃N** Methyl-2-[*p*-methoxy-phenyl]-1-methylendioxy-6,7-[*i*-chinolinetetrahydrid-1.2.3.4] (α -*p*-Anisyl-hydrohydrastinin), B., E., A., Salze, Jodmethylat 2 2360.
Methyl-2-phenyl-1-methoxy-8-methylendioxy-6,7-[*i*-chinolinetetrahydrid-1.2.3.4] (α -Phenyl-hydrokotarnin), B. aus α -Phenylhydrotarkonin, E. 2 2355.
Benzoessäure-[δ -benzoyloxy-*n*-butyl]-amid, B., E., A. 2 2530.
- C₁₈H₂₀O₂N₂** Bis-[äthoxy-4-benzal]-hydrazin, B. aus d. α,α' -Dicarbonsäure, E. 2 2464.
- C₁₈H₂₀O₄N₂** [β,γ -Dioxy-*n*-butan]-bis-[phenyl-carbaminat] (Bisphenylurethan d. α,α' -Dimethyl-äthylenglykols), B., E., A. zweier stereoisom. — 2 1285.
- C₁₈H₂₀O₅N₂** Nitro-kodein No. I, B. aus Kodein-sulfonsäure, E.; Redukt. 2 2344, 2351.
(α -)Nitro-kodein No. II, B. aus d. —-oxyd-sulfonsäure No. I, E., A., Redukt. 2 2341, 2349.
- C₁₈H₂₁ON** Benzoessäure-[(*s*-phenyl-*n*-amyl)-amid], Einw. von PCl₅, Abbau zum *s*-Phenyl-amylamin 2 1468.
- C₁₈H₂₁O₃N** Morphin-methyläther (Kodein), Einw. von H₂O₂, Überf. in d. —-N-oxyd u. Rückbild. aus letzter. 1 105; B. aus d. [Kodein-N-oxyd]-sulfonsäuren No. I u. II, E., A. d. Hydrojodids; Nitro-, Amino- u. Oxy- — 2 2343, 2349; Methylier. d. alkohol. Hydroxyls 2 2633; Methyläther d. — u. sein Verh. bei d. erschöpfend. Methylier. 2 2754; katalyt. Redukt. 3 2865.
- C₁₈H₂₁O₄N** Kodein-N-oxyd, B., E., A., Hydrochlorid, *bimol.* Hydrat, Redukt. 1 108; Umwandl. in zwei isom. —-sulfonsäuren 2 2339.
Oxy-kodein, B., E., A., Hydrochlorid 2 2352.
- C₁₈H₂₂O₂N₄** *n*-Butan- α,δ -bis-[carbonsäure-phenylhydrazid], B., E., A. 2 2428.
- C₁₈H₂₂O₃N₂** Amino-kodein, B. aus d. Nitro-kodeinen No. I u. II, E., A., Hydrochlorid, Überf. in Oxy-kodein 2 2351.

- $C_{18}H_{23}O_3N_4$ Rhodeose-phenylosazon, B. aus Epirhodeose, E. I 362.
i-Rhodeose-phenylosazon, B., E. I 823.
 $C_{18}H_{22}O_5N_2$ Bis-[dimethoxy-methyl]-2,2'-azoxybenzol (Azoxy-2,2'-benzaldehyd-dimethylacetal), B., E., A. 2 1971.
 $C_{18}H_{23}O_3N$ [Kodein-dihydrid], B., E., A. 3 2865.
 $C_{18}H_{23}O_5N$ Kodeiniumdihydroxyd, B., E., A. d. Anhydrids u. Chlorids I 105.
 $C_{18}H_{24}O_6N_4$ *N*-[Bis-acetyloxy-3,4-phenacyl]-hexamethylen-tetramoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., Überf. in [Amino-aceto]-4-brenzcatechin 2 1548.
 $C_{18}H_{25}ON$ Methyl-*i*-butyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd, Kryoskop. Verh. d. Salze in Bromoform 3 3073.

18 IV

- $C_{18}H_{15}O_2N_2S_2$ [Oxy-2-thionaphthen-aldehyd-3]-aldazin, B., E. 3 3108.
 $C_{18}H_{14}ONCl$ Oxy-1-chlor-4-naphthalin-[aldehyd-2-*o*-tolylimid], B., E., A. 3 3061.
 Oxy-1-chlor-4-naphthalin-[aldehyd-2-*p*-tolylimid], B., E., A. 3 3062.
 $C_{18}H_{14}ONBr$ Oxy-1-brom-4-naphthalin-[aldehyd-2-*o*-tolylimid], B., E., A. 3 3060.
 Oxy-1-brom-4-naphthalin-[aldehyd-2-*p*-tolylimid], B., E., A. 3 3061.
 $C_{18}H_{15}O_3SP$ Thiophosphorsäure-triphenylester, B. aus Phenol + $PSCl_3$ 3 3754.
 $C_{18}H_{16}O_4N_2S$ Dimethylamino-2-phenonaphthoxazin-sulfonsäure-? (Leuko-Meldolablauf-sulfonsäure), B., E., A. 3 3176.
 $C_{18}H_{16}O_4Br_2S_2$ Di-[methyl-3-(acetyl-oxy)-4-brom-5-phenyl]-disulfid, B., E., A. I 189.
 $C_{18}H_{20}O_2NCl$ α -Chlorokodid, Einw. von Na-Alkylaten 2 2755.
 $C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2$ *i*-Rhodeose-[brom-4-phenylosazon], B., E. I 823.
 $C_{18}H_{20}O_3N_2S$ (α)-Nitro-[kodein-*N*-oxyd]-sulfonsäure No. I, B., E., A., Einw. von SO_2 2 2341, 2349.
 $C_{18}H_{31}O_6NS$ (α)-Kodein-sulfonsäure No. I, B. aus d. [Kodein-*N*-oxyd]-sulfonsäuren No. I u. II, E., A., Überf. in Nitro-kodein: Oxydat., Abbau d. Methylhydroxyds; Einw. von H_2SO_4 u. K_2CrO_4 ; physiolog. Verh. 2 2339, 2343.
 (β)-Kodein-sulfonsäure No. II, B., E., A., Einw. von SO_2 2 2346.
 (γ)-Kodein-sulfonsäure No. III, B., E., A. 2 2346.
 $C_{18}H_{21}O_7NS$ [Kodein-*N*-oxyd]-sulfonsäure No. I, B., E., A., Überf.: in Kodein bzw. dess. Sulfonsäure, Rückbild. aus letzter., Isomerisat. zur Säure No. II 2 2339, 2342.
 (α)-[Kodein-*N*-oxyd]-sulfonsäure No. II, B., E., A., Umwandl. in d. Sulfonsäure No. I, Redukt., Überf. in Kodein, Nitrier., Bromier. 2 2339, 2348.
 $C_{18}H_{22}O_4NCl$ [Kodein-*N*-oxyd]-hydrochlorid, B., E., A. I 107.
 $C_{18}H_{23}O_7N_4P$ [Hexose-phosphorsäureester]-phenylosazon. — Phenylhydrazin-Salz, B., E., A., Spalt. 3 2933, 2939.
 $C_{18}H_{23}O_8NS$ [Kodein-*N*-oxyd]-sulfonsäure-Hydrat, B., E., A., Überf. in eine Base $C_{17}H_{19}O_3N$ 2 2347.

C₁₉-Gruppe.

- C₁₉H₁₅** Triphenylmethyl, Einw. von NO, NO₂, NOCl, H₂, H₂O, Phenylhydrazin, CO, Ni(CO)₄; B. aus Triphenyl-nitroso-methan u. aus Triphenyl-chlor-methan + Ni(CO)₄; Darst., chem. Natur **1** 1169, 1172 Anm.; Vergl. d. Metallverb. von Diarylketonen mit — **1** 1186; Verh. geg. Wasser u. Anilin **2** 1630 Anm. 1; Absorpt.-Spektrum; elektr. Verb. in organ. Solvenzien; Verb. mit SO₂ **2** 2557.
- C₁₉H₁₆** Triphenyl-methan, Darst. aus Triphenylcarbinol, HJ u. Eisessig **1** 442; Halogenderivv. **1** 450; B. bei d. Einw. von Mg + *n*-Propyljodid auf Äthyl-[triphenylmethyl]-äther; E., A. **1** 1159; B. aus Triphenylmethyl deb. Redukt. mit naszier. H₂ u. Phenylhydrazin **1** 1174; Synth. von —-Derivv. aus Trimethoxy-1.2.4-benzol u. aromat. Aldehyden; B. von Diphenylmethan-Derivv. bei d. Bromier. d. Prodd. **2** 1476.

19 II

- C₁₉H₁₂O₂** Methyl-5-[benz-1.2-anthrachinon], B., E., Einw. von alkoh. Kali, Nitrier. **2** 2373.
- Chrysen-?-carbonsäure, B. aus Chrysen u. Oxalylchlorid, E., A., Na-Salz **1** 207.
- C₁₉H₁₂Cl₃** Tris-[chlor-4-phenyl]-methyl, Absorpt.-Spektrum **2** 2559.
- C₁₉H₁₂J₃** Tris-[jod-4-phenyl]-methyl, Absorpt.-Spektrum **2** 2559.
- C₁₉H₁₃N** Phenyl-9-acridin, Molgew. d. Salze in Chlf. **2** 1781; Polychromie d. Salze u. ihre Deut. als Valenzisomerie; Darst., E., A., Konstitut., spektrochem. Verh. **2** 1784, 1797, 1801, 1809, 1823.
- C₁₉H₁₃Br₃** Tris-[brom-4-phenyl]-methan, B. aus d. Tris-[brom-4-phenyl]-carbinol-äthyläther, E. **1** 459.
- C₁₉H₁₄O** Phenyl-biphenyl-4-keton (Phenyl-4-benzophenon), B., E., A., Metallverb.; Rückbild. aus d. Na-Deriv. **1** 1183.
- C₁₉H₁₄O₂** Phenyl-9-oxy-3-xanthen, Auffass. d. farbig. »chinoid. Carbonsalze« d. — als Oxoniumverb. **3** 3505.
- Phenyl-9-xanthylumhydroxyd, Auffass. d. farbig. »chinoid. Carbonsalze« d. Phenyl-9-xanthydrols als Salze d. — **3** 3505.
- C₁₉H₁₄O₃** [(Oxy-2-naphthyl-1)(?)-(methoxy-4'-phenyl)-essigsäure]-lacton, B., E., A., Aufspalt. **2** 2605.
- C₁₉H₁₄Br₂** Diphenyl-[brom-2-phenyl]-brom-methan, B., E. **1** 456.
- Diphenyl-[brom-3-phenyl]-brom-methan, B., E., A., Redukt. **1** 457.
- Diphenyl-[brom-4-phenyl]-brom-methan, B., E., A., Redukt. **1** 455.
- C₁₉H₁₅O** Diphenyl-phenoxy-methyl, B. aus Triphenylmethyl-peroxyd, E., Polymerisat. zu *symm.* Tetraphenyl-diphenoxy-äthan, Autoxydat., Addit. von Brom, Redukt., Überf. in Diphenyl-diphenoxy-methan u. Tetraphenyl-äthlen **2** 2551, 2554; Absorpt.-Spektrum **2** 2559.
- C₁₉H₁₅N** Diphenylketon-[phenyl-imid] (Benzophenon-anil), Addit. an Diphenylketen **1** 373; B. aus [*α, α, β, β*-Tetraphenyl-*β*-anilino-propionsäure]-*β*-lactam **1** 526, 533; Überf. in Diphenyl-methan **2** 2211.
- C₁₉H₁₅Cl** Diphenyl-[chlor-2-phenyl]-methan, B., E., A. **1** 454.
- Diphenyl-[chlor-4-phenyl]-methan, B., E., A.; Umwandl. d. beid. Modifikatt. in einand. **1** 452.
- Triphenyl-chlor-methan, B. aus Triphenylmethyl u. NOCl, Verb. mit letzter., Verh. geg. Ni(CO)₄ **1** 1171; Verh. geg. Zink **2** 1640.

C₁₉H₁₅Br Diphenyl-[brom-2-phenyl]-methan, B., E., A. 1 457.

Diphenyl-[brom-3-phenyl]-methan, B., E., A. 1 458.

Diphenyl-[brom-4-phenyl]-methan, B., E., A. zweier Modifikat. 1 455.

C₁₉H₁₅J Diphenyl-[jod-4-phenyl]-methan, B., E., A. 1 459.

C₁₉H₁₆O Triphenyl-carbinol, Redukt. mit HJ + Eisessig 1 442; B. aus Triphenylmethyl-nitrosit; Darst., E., A. d. Na-Verb. 1 1173, 1176; B. aus Triphenylmethyl-peroxyd, E. 2 2551, 2556; Absorpt.-Spektren von — Salzen 2 2557.

Cinnamenyl-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl]-keton (Benzal-cinnamal-aceton), Einw. von Phenylhydrazin 2 2697.

Verb. C₁₉H₁₆O, B. aus Diphenylketen u. *cyclo*-Pentadien, Dissoziat. 1 524, 531.

C₁₉H₁₆O₃ Diphenyl-2.6-oxo-4-*cyclo*-hexadien-1.3-carbonsäure-1. — Äthylester, B., E., Rk. mit Benzoldiazoniumchlorid, Isomerisat. 1 979.

Diphenyl-2.6-oxo-4-[*cyclo*-hexen-1]-carbonsäure-1. — Äthylester, B., E., A., Überf. in Diphenyl-3.5-[*cyclo*-hexen-2-on-1], Semicarbazon, Isomerisat. 1 980.

Diphenyl-2.6-oxo-4-[*cyclo*-hexen-2]-carbonsäure-1. — Äthylester, Isomerie u. Desmotropie beim —; B., E., A.; Überf. in Diphenyl-3.5-[*cyclo*-hexen-2-on-1], Semicarbazon, Enolisier. 1 971, 975.

Diphenyl-4.6-oxo-2-[*cyclo*-hexen-3]-carbonsäure-1. — Äthylester, Bild., E. 1 970.

C₁₉H₁₆N₂ Diphenylketon-phenylhydrazon, Überf. in Diphenyl-methan 2 2211.

C₁₉H₁₇N₃ Phenyl-[phenyl-imino]-[α -phenyl-hydrazino]-methan, B. aus Benzanilid-imidechlorid u. Phenylhydrazin; Priorit.-Reklamat. geg. Busch u. Ruppenthal 1 151.

Phenyl-[phenyl-imino]-[β -phenyl-hydrazino]-methan, B. aus Benzanilid-imidechlorid u. Phenylhydrazin; Priorit.-Reklamat. geg. Busch u. Ruppenthal 1 151.

N,N'-Diphenyl-benzenylhydrazidin, Konstitut. d. isom. — von v. Pechmann; Priorit.-Reklamat. geg. Busch u. Ruppenthal 1 151.

C₁₉H₁₅O₂ Reten- γ -carbonsäure, B. aus Reten u. Oxalylchlorid, E., A., Na-Salz 1 857.

C₁₉H₁₈O₄ [Diäthoxy-2'.4'-benzoyl]-2-cumaron, B., E., A., Bromier. 3 3218.

Dimethyl-3.4-[methoxy-4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. 3 3221.

β -Phenyl- α -acetyl- γ -benzoyl-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., A., Isomerisat. 1 969.

β -Phenyl- γ -acetyl- α -benzoyl-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., A., Isomerisat., Einw. von Hydrazin 1 971.

Diphenyl-2.4-oxo-6-oxo-4-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1. — Äthylester, B. aus Benzal-acetophenon + Acetessigester u. aus β -Phenyl- α -acetyl- γ -benzoyl-*n*-buttersäureester, E., A., Mol.-Gew., Einw. von Hydrazin, Dehydratat. 1 969, 975.

Diphenyl-2.6-oxo-4-oxo-2-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1. — Äthylester, B., E., A., Spalt., Dehydratat., Überf. in Diphenyl-3.5-[*cyclo*-hexen-2-on-1], Einw. von Hydrazin 1 971.

- C₁₉H₁₈O₅** Methyl-3-[dimethoxy-3'.4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron. B., E., A. 3 3223.
- C₁₉H₂₀O₄** [Diäthoxy-2.4-phenyl]-[oxy-2'-cinnamenyl]-keton (Oxy-2-diäthoxy-2'.4'-chalkon), B., E., A., Acetylderiv. 3 3218.
- C₁₉H₂₂N** Äthyl-1-diphenyl-2.6-piperidin, B., E., A., Addit. von Benzyljodid 1 488.
- C₁₉H₂₄O₅** α,α -Dibenzyl-*l*-arabit, B., E., A. 3 3554.
 α,α -Di-*p*-tolyl-*l*-arabit, B., E., A. 3 3553.
- C₁₉H₂₆N₂** Bis-[(methyl-äthyl-amino)-4-phenyl]-methan, B., E., A., Addit. von Alkylhaloiden 1 1062.

19 III

- C₁₉H₁₁ON** Methyl-5-[indolo-2.9-anthron], B., E. 2 2373.
- C₁₉H₁₂O₅N₂** Bis-[phthalimido-methyl]-keton, B. aus α -Phthalimido- α' -brom-aceton, E. 2 1907.
- C₁₉H₁₃OJ₃** Tris-[jod-4-phenyl]-carbinol, Absorpt.-Spektrum d. Sulfats 2 2559.
- C₁₉H₁₄OK** [Phenyl-biphenyl-4-keton]-kalium, B., E., A., Konstitut. 1 1183.
- C₁₉H₁₄O₃N₂** Benzoesäure-[benzolazo-2-oxy-4-phenyl]-ester, B., E., A., Verseif. 2 2387.
- C₁₉H₁₄ClBr** Diphenyl-[brom-4-phenyl]-chlor-methan, B., E., Redukt. 1 455.
 Diphenyl-[chlor-2-phenyl]-brom-methan, B., E., A. 1 454.
- C₁₉H₁₄ClJ** Diphenyl-[jod-4-phenyl]-chlor-methan, B., E., Redukt. 1 459.
- C₁₉H₁₅ON** Triphenyl-nitroso-methan, B., E., Spalt. 1 1170.
- C₁₉H₁₅OCl** Diphenyl-[chlor-2-phenyl]-carbinol, B., E., A., Einw. von HBr, Redukt. 1 453.
 Diphenyl-[chlor-4-phenyl]-carbinol, Darst., E., Redukt. 1 451.
- C₁₉H₁₅OBr** Diphenyl-[brom-2-phenyl]-carbinol, B., E., Einw. von HBr, Redukt. 1 456.
 Diphenyl-[brom-3-phenyl]-carbinol, B., E., Halohydrine, Äther. Redukt. 1 457.
 Diphenyl-[brom-4-phenyl]-carbinol, Einw. von Acetylchlorid u. HBr 1 455.
- C₁₉H₁₅OJ** Diphenyl-[jod-4-phenyl]-carbinol, B., Einw. von Acetylchlorid 1 459.
- C₁₉H₁₅O₂N** Triphenyl-nitro-methan, B., E., A. 1 1171.
 Salpetrigsäure-[triphenyl-methyl]-ester, B., E., A., Verseif. 1 1173.
- C₁₉H₁₅O₃N** Methyl-1-phenyl-2-benzoyl-5-dioxo-4.6-[pyridin-tetrahydrid-1.4.5.6], B., E., A., Spalt., Einw. von NH₃ u. Anilin 3 3648, 3651.
- C₁₉H₁₆OMg** [Triphenyl-methyl]-magnesiumhydroxyd. — Jodid, B. bei d. Einw. von Mg + *n*-Propyljodid auf Äthyl-[triphenyl-methyl]-äther 1 1159.
- C₁₉H₁₆O₃N₄** Pyrazolon-carbonsäure C₁₉H₁₆O₃N₄. — Äthylester, Erkenn. d. Verb. aus Succinyl-malonester u. Phenylhydrazin als Phenyl-1-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5]-[carbonsäure-4-äthylester]-[β -propionsäure-3-phenylhydrazid] 2 2422 Anm. 2.

$C_{19}H_{16}O_4N_4$ Dimethylketon-[(dinitro-2'.4'-anilino)-8-naphthyl-1]-imid, B., E., A. 2 1748.

$C_{19}H_{17}ON$ Äthyl-1-[benzoyl-methylen]-2-[chinolin-dihydrid-1.2], B., E., A., Spalt. 2 1422.

[Äthoxy-2-naphthaldehyd-1]-phenylimid, B., E., A. 2 2097.

$C_{19}H_{17}O_3N$ Base $C_{19}H_{17}O_3N$, B. aus [Carbomethoxy-2'-dimethoxy-3'.4'-benzal]-1-[o-nitro-benzoyl]-2-[i-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4], E., A., Konstitut., Beziehh. zum Berberin 2 2038, 2042.

$C_{19}H_{17}O_4N$ [Methyl-2'-indolyl-3']-2-bis-[acetyl-oxy]-1.4-benzol, B., E., A., Verseif. 3 3611.

$C_{19}H_{17}O_4Br$ [Diäthoxy-2'.4'-brom-5'-benzoyl]-2-cumaron, B., E., A. 3 3220.

[Diäthoxy-2'.4'-benzoyl]-2-brom-5-cumaron, B., E., A. 3 3220 Anm.

$C_{19}H_{17}O_5N$ [Bis-(acetyl-oxy)-3.4-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-acetonitril, B., E., A. 2 2605.

$C_{19}H_{18}ON_2$ [Dihydro-1.4-chinolylen-4'-methyl]-2-[dihydro-1.2-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid (Cyanin), Konstitut. 1 690.

[Äthoxy-2-naphthaldehyd-1]-phenylhydrazon, B., E., A. 2 2097.

$C_{19}H_{18}ON_4$ Methyl-2'-phenyl-10-phenazoniumhydroxyd. — Chlorid (Tolusafrarin), Einw. von SO_2 3 3178.

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Diphenyl-4.6-oxo-3-oxy-6-[benzopyrazol-hexahydrid-4.5.6.7.8.9], B., E., A. 1 970.

$C_{19}H_{18}O_3N_4$ [(o,p-Dimethyl-phenyl)-1-oxy-5-pyrazolyl-3]-oxo-essigsäure-phenylhydrazon. — Äthylester, B., E., A. 3 2841.

$C_{19}H_{18}O_4N_4$ Phenyl-1-oxo-5-[pyrazol-dihydrid-4.5]-carbonsäure-4-[β-propionsäure-3-phenylhydrazid]. — Äthylester, Erkenn. d. »Pyrazolon-carbonsäureesters« aus Succinylo-malonester u. Phenylhydrazin als — 2 2422 Anm. 2.

$C_{19}H_{19}ON_3$ [Dimethyl-5.5-benzoylen-1.2-oxo-4-(pyrrol-tetrahydrid)]-phenylhydrazon, B., E., A. 1 78.

$C_{19}H_{19}O_3N_3$ [α-Cyan-äthyl]-[α-cyan-benzyl]-[α-carboxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd], B., E., Spalt. 1 38.

$C_{19}H_{19}O_4N$ [m,p-Dimethoxy-benzyl]-1-[methylen-dioxy]-6.7-[i-chinolin-dihydrid-3.4], B., E., A., Salze, Unterscheid. von Nandinin, Redukt. 2 2482.

Nandinin, Unterscheid. von [m,p-Dimethoxy-benzyl]-1-[methylen-dioxy]-6.7-[i-chinolin-dihydrid-3.4] 2 2483.

$C_{19}H_{19}O_4Br$ [Diäthoxy-2.4-phenyl]-[oxy-2'-brom-5'-cinnameryl]-keton (Oxy-2-diäthoxy-2'.4'-brom-5'-chalkon), B., E., A., Acetyl-deriv. 3 3220 Anm.

$C_{19}H_{20}ON_2$ Cinchoninon, B. aus Cinchotoxin (Cinchonicin) bzw. dess. N-Bromderiv., E., A.: Überf. in Cinchonin 2 2089.

$C_{19}H_{20}O_5Hg$ β-Phenyl-β-methoxy-α-[acetyloxy-mercurei]-propionsäure-benzylester, B., E., A. 1 1055.

$C_{19}H_{21}O_4N$ [m,p-Dimethoxy-benzyl]-1-[methylen-dioxy]-6.7-[i-chinolin-tetrahydrid] (Veratryl-1-norhydrohydrastinin), B., E., A., Salze, Kondensat. mit Methylal 2 2483.

- C₁₉H₂₁O₅N** [Dimethoxy-3,4-phenyl]-essigsäure-[β -(methylenedioxy-3,4-phenyl)-äthyl]-amid (Homopiperonyl-homöveratroylamin), B., E., A., Dehydrat. 2 2482.
- C₁₉H₂₁O₇N** *d*-Glykose-[(*N*-phenyl-carbazoxy)-2-phenyl]-äther (Helicin-[*N*-phenyl-oxim]), B., E., A., Spalt., Tetraacetylderiv. 1 764.
- C₁₉H₂₂ON₂** Cinchonin, Part. Synth.; B. aus Cinchotoxin (Cinchonicin) 2 2088; katalyt. Redukt. 3 2866. — Salz d. Opiansäure-*N*-benzyl-oxims, B., E., A. 1 762. — Salze d. Phosphor- u. Thiophosphor-amidsäure-phenylesters, B., E., A., Vers. zur Spalt. 1 634.
- Cinchotoxin (Cinchonicin), Umwandl. in Cinchonin: Einw. von HBr 2 2084.
- C₁₉H₂₂O₆N₂** [(Oxy-2-benzaldehyd)-phenylhydrazon]-glykosid (Helicin-phenylhydrazon), Opt. Verh. 1 764 Anm.
- C₁₉H₂₃ON** γ -*p*-Tolyl-*n*-valeriansäure-[methyl-4-anilid], B., E. 1 586.
- Benzoessäure-[ξ -phenyl-*n*-hexyl]-amid, B., E., A., Einw. von PCl₅ 3 2875.
- Curcumasäure-[methyl-4-anilid], B., E. 1 586.
- C₁₉H₂₃O₃N** Dimethyl-2,2-benzyl-1-methylenedioxy-6,7-[tetrahydro-1,2,3,4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A. 2 2360.
- α -Methyl-morphimethin, Methylier. 2 2638.
- β -Methyl-morphimethin, Methylier. 2 2638.
- γ -Methyl-morphimethin, Methylier. 2 2638.
- δ -Methyl-morphimethin, Methylier. 2 2638.
- ϵ -Methyl-morphimethin, Methylier. 2 2639.
- O*,*O'*-Dimethyl-morphin (Kodein-methyläther), B., E., A., Salze. Verh. bei d. erschöpfend. Methylier. 2 2754.
- C₁₉H₂₃O₄N** Dimethyl-2,2-[*p*-methoxy-phenyl]-1-methylenedioxy-6,7-[tetrahydro-1,2,3,4-*i*-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A. 2 2361.
- C₁₉H₂₄ON₂** [Cinchonin-dihydrid], B. aus Cinchonin, E., A. 3 2866.
- N*-[Dimethyl-2,4-äthyl-3-(tetrahydro-pyrryl)-1]-*N'*- α -naphthyl-harnstoff, B., E., A. 3 3710.
- N*-[Tetrahydro-*i*-hämopyrryl]-*N'*- α -naphthyl-harnstoff, B., E. 3 3710.

19 IV

- C₁₉H₁₆ONCl** Äthyl-1-[(*p*-chlor-benzoyl)-methylen]-2-[chinolindihydrid-1,2], B., E., A. 2 1422.
- C₁₉H₂₁ON₂Br** *N*-Brom-cinchotoxin, B., E., A., Überf. in Cinchonin 2 2088.
- C₁₉H₂₅O₇NS** [Kodein-sulfonsäure]-methylhydroxyd, B., E., A., Spalt. 2 2344.
- C₁₉H₃₀ONCl** Benzoessäure-[(μ -chlor-*n*-dodecyl)-amid], B., E., A. 2 1474.

C₂₀-Gruppe.

- C₂₀H₁₆** α , α , β -Triphenyl-äthylen, B. aus [α , α , β -Triphenyl- β -anilino-propionsäure]-lactam, E. 1 525, 532.
- Phenyl-2-[anthracen-dihydrid-9,10], B., E., A., Oxydat. 1 1081.

$C_{20}H_{18}$ „*g*“-Diphenyl-octatetren, Farbe u. spektrochem. Verh. 2 1293
Ann.

$C_{20}H_{42}$ Eikosan, B. bei Einw. von Mg auf Pentamethylendibromid u. Dekamethylendijodid 2 1925.

20 II

$C_{20}H_{12}O_2$ Phenyl-2-anthrachinon, Bildd., E., A. 1 1079.

$C_{20}H_{12}O_5$ Dioxy-2.7-fluoran (Hydrochinon-phthalein), Spektrochem. Verh. 2 1946, 1951; Zus. d. Salze; B., E., A. d. Na_2 -Salz. 2 1955.

Dioxy-3.6-fluoran (Fluorescein), Spektrochem. Verh. 2 1946, 1950.

$C_{20}H_{12}O_6$ [(*o*-Carboxy-phenyl)-9-pentaoxy-1.3.6.8.9-fluoren]-lacton (*«Wisl. Diresorcin-3.5.3'.5'-phthalein»*), Geschichtl., Darst., E., A., Mol.-Gew., Tetraacyl- u. Tetraalkyl-Deriv., Bromier. 2 2679.

$C_{20}H_{13}N_3$ Amino-8-[pheno-phenanthrazin], B., E.: A. d. Hydrochlorids 1 743.

$C_{20}H_{11}O$ Phenyl-2-oxy-9-anthracen (Phenyl-2-anthrol-9), B. aus Phenyl-2-anthron-9 1 1083.

Phenyl-2-oxo-9-[anthracen-dihydrid-9.10] (Phenyl-2-anthron-9), B., E., A., Oxydat., Isomerisat. 1 1082.

Diphenyl-7.7-oxo-8-[benzochinon-1.4-dimetbid], Verss. zur Darst. 2 1626.

$C_{20}H_{14}O_3$ Phenyl-4'-diphenylketon-carbonsäure-2 ([Phenyl-4'-benzoyl]-2-benzoesäure), Darst., E., Na-Salz, Überf. in Phenyl-2-anthrachinon, Redukt. 1 1078.

Phenyl-3-[*p*-oxy-phenyl]-3-phthalid, Spektrochem. Verh., Konstitut., Alkyl- u. Acyl-Deriv., Einw. von Anilin 2 1946, 1951.

$C_{20}H_{14}O_4$ Bis [*p*-oxy-phenyl]-3.3-phthalid (Phenol-phthalein), Nachweis von Blut mit (reduziert.) — 1 24; spektrochem. Verh., Konstitut. d. — u. sein. Salze 2 1945, 1949; Zus. d. Salze; B., E., A. d. Na_2 - u. Ca-Salz. 2 1955; Verh. geg. C_2H_5MgJ 2 2048.

$C_{20}H_{14}O_5$ [(Oxy-4''-phenyl]-5'-oxy-2'-benzoyl]-2-benzoesäure (Dioxy-4.4'-diphenyl-phthaloylsäure-3), B., E., A. 1 1092, 1099.

$C_{20}H_{14}N_2$ *N*-Benzal-*N'*-[diphenylen-2.2'-methylen]-hydrazin [Fluorenon-(benzal-hydrazon)], B. aus Fluorenon-hydrazon, E., A. 2 2207.

$C_{20}H_{15}O_2$ Triphenylmethyl-carbonsäure-4, B., E. d. Chlorids u. Esters 2 1630.

$C_{20}H_{15}N$ Triphenyl-acetonitril, B. aus Benzol u. Benzoylcyanid (+ $AlCl_3$), E., A. 2 2467.

$C_{20}H_{15}N_3$ Dioxo-2.3-[indol-dihydrid-2.3]-bis-phenylimid (Isatin-dianil), B. aus Oxindol-anil + Nitroso-benzol, E. 1 351.

$C_{20}H_{16}O_2$ [Diphenyl-methyl]-4-benzoesäure (Triphenylmethan-carbonsäure-4), B. aus Triphenyl-chlor-methan-carbonsäure-4, E., Einw. von $SOCl_2$ 2 1628.

[Phenyl-4'-benzyl]-2-benzoesäure (Phenyl-4'-diphenylmethan-carbonsäure-2), Darst. aus [Phenyl-4'-benzoyl- bzw. -benzhydryl]-2-benzoesäure, E., Redukt., Kondensat. zu Phenyl-2-anthron-9 1 1080.

$C_{20}H_{16}O_3$ [Diphenyl-oxy-methyl]-4-benzoesäure (Triphenylcarbinol-carbonsäure-4), Darst., E., Einw. von $SOCl_2$, Redukt., Methyl-ester 2 1626.

- [Phenyl-4'- α -oxy-benzyl]-2-benzoesäure (Phenyl-4'-diphenyl-carbinol-carbonsäure-2), B. aus [Phenyl-4'-benzoyl]-2-benzoesäure u. Redukt. zu [Phenyl-4-benzyl]-2-benzoesäure **1** 1080.
- C₂₀H₁₆O₄** Dioxy-4'.4"-triphenylmethan-carbonsäure-2 (Phenolphthalin), Nachweis von Blut mit -- **1** 24.
- dimol.* Inden-carbonsäure-3, B., E., A. **2** 1442.
- Dimethyl-6.6'-[acetyl-oxy]-3-dicumaronyl-2.3', B. aus Dimethyl-6.6'-oxo-3-dicumaranylen-2.3' **1** 121.
- C₂₀H₁₆O₅** Dimethyl-6.6'-[leuko-oxindirubin]-acetat, B., E., A. **1** 123.
- C₂₀H₁₆N₄** Dioxo-2.3-[indol-dihydrid-2.3]-phenylimid-2-phenylhydrazon-3, B., E., A. **1** 351.
- C₂₀H₁₆N₆** Bis-[*p*-amino-phenyl]-2.5-[benz-bis-imidazol-1:2,4:3], B., E., A.; Diazotier. u. Kuppel. mit Naphthol-1, Naphthol-2-disulfonsäure-3.6 u. Amino-4-oxy-5-naphthalin-disulfonsäure-2.7 **3** 2924.
- C₂₀H₁₇N** Methyl-10-phenyl-9-[acridin-dihydrid-9.10]. B. aus d. Cyan-9-Deriv., E., A. **2** 2057; Bromier. **2** 2063.
- C₂₀H₁₈O** Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol, Darst., Oxydat. **2** 1626.
- C₂₀H₁₈O₂** [δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[*p*-(methoxy-4-phenyl)-vinyl]-keton (Anisal-cinnamal-aceton), Bromide d. —; B., E., A. **2** 2691: Einw. von Phenylhydrazin **2** 2697.
- C₂₀H₁₈O₄** Dimethyl-2.7-bis-[acetyl-oxy]-9.10-phenanthren, B., E., A. **2** 1454.
- C₂₀H₁₈O₆** Diphenyl-2.4-oxo-6-oxy-4-*cyclo*-hexan-dicarbonsäure-1.3. — Diäthylester, B., Einw. von NaOC₂H₅ **1** 981.
- C₂₀H₂₀O₅** Dimethyl-3.4-[dimethoxy-2.4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. **3** 3221.
- Dimethyl-3.4-[dimethoxy-2'.5'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. **3** 3222.
- Dimethyl-3.4-[dimethoxy-3'.4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. **3** 3221.
- C₂₀H₂₀O₆** Methyl-3-[trimethoxy-2'.3'.4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. **3** 3223.
- Methyl-3-[trimethoxy-2'.4'.6'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. **3** 3223.
- C₂₀H₂₀O₈** [*m,p*-Dimethoxy-phenyl]-2-tetramethoxy-3.5.7.8-[benzopyron-1.4], B., E., A., Einw. von alkoh. Kali **3** 3490.
- C₂₀H₂₂O₉** [Trimethoxy-3.4.5-benzoesäure]-anhydrid. B. aus Trimethoxy-benzoylchlorid, Ätzkali u. Pyridin **2** 1584.
- C₂₀H₂₄N₂** [Methyl-(äthyl-4-phenyl)-keton]-azin, B., E. **2** 2462.
- C₂₀H₄₀O** Phytol, Vork. im Allo-chlorophyllan **2** 1707.

20 III

- C₂₀H₉O₆Br₃** [*o*-Carboxy-phenyl]-9-pentaoxy-1.3.6.8.9-tribrom-?-fluoren]-lacton, B., E., A. **2** 2683.
- C₂₀H₁₀O₂S₂** *linear*. [Phthaloyl-2.3-thianthren], B., E., A. **2** 1234, 1238.
- C₂₀H₁₀O₄Br₄** Bis-[oxy-4'-dibrom-3'.5'-phenyl]-3.3-phthalid (Tetrabrom-phenolphthalein), Spektrochem. Verh. **2** 1946, 1950.
- C₂₀H₁₀O₆N₄** Bis-[*p*-nitro-phenyl]-2.5-[benz-bis-oxazol-1:2,5:4], B., E., A., Redukt. **3** 2927.

- C₂₀H₁₀O₁₂N₄** Dinitro-1.3-bis-[(*p*-nitro-benzoyl)-oxy]-4.6-benzol, B., E., A., Redukt. **3** 2926.
- C₂₀H₁₁ON** [Pyridino-3.4-benz-1.9-anthron-10], B., E., A. **2** 1657.
- C₂₀H₁₁N₂Cl** Chlor-6-[pheno-phenanthrazin], B., E., A. **3** 3249.
- C₂₀H₁₂ON₂** Oxy-8-[pheno-phenanthrazin], B., E., A. **1** 745.
[Phthalo-aceperinon-4.5], B., E., A. **3** 2861.
- C₂₀H₁₂O₂N₂** [Phenazo-1.2-anthrachinon-*N,N'*-dihydrid] (*N,N'*-Dihydro-anthraphenazin-chinon), Konstitut. d. Acetylderiv. (Bemerkk. geg. Ullmann u. Fodor) **2** 1733.
- C₂₀H₁₂O₂S** Phenyl-anthrachinonyl-2-sulfid, B., E. **2** 1236 Anm.
- C₂₀H₁₂O₃S₂** [Thianthrenoyl-2']-2-benzoesäure (Thianthren-phthaloylsäure-2), B., E., A., Einw. von H₂SO₄ u. ZnCl₂ **2** 1236.
- C₂₀H₁₂O₄Cl₂** Bis-[benzoyl-oxy]-1.2-dichlor-4.5-benzol, B., E., A. **2** 2185.
- C₂₀H₁₂O₁₀N₆** Bis-[(*p*-nitro-benzoyl)-amino]-1.4-dinitro-2.3-benzol, B., E., A., Redukt. **3** 2923.
- C₂₀H₁₃O₂N** [Phenyl-2'-indolyl-3']-2-benzochinon-1.4, B., E., A. **3** 3614.
- C₂₀H₁₃O₃N** [Carbazoloyl-9']-2-benzoesäure (Carbazol-*N*-phthaloylsäure), B., Verseif. **2** 1251.
- C₂₀H₁₃O₄Cl** Bis-[benzoyl-oxy]-1.2-chlor-3-benzol, B., E., A. **2** 2184.
Bis-[benzoyl-oxy]-1.2-chlor-4-benzol, B., E., A. **2** 2184.
- C₂₀H₁₃O₆N** Nitro-4-bis-[benzoyl-oxy]-1.3-benzol, B. aus d. Benzoesäure-[nitro-4- u. -6-oxy-3-phenyl]-ester, E. **1** 755.
- C₂₀H₁₃O₈N₅** Bis-[(*p*-nitro-benzoyl)-amino]-1.4-nitro-2-benzol, B., E., A., Nitrier. **3** 2923.
- C₂₀H₁₃NS** [Naphthiazin-2:2', 3:3'] (Thio-*β*-naphthylamin), Kondensat. mit Phthalsäureanhydrid **2** 1247.
- C₂₀H₁₄ON₂** Phenyl-2-[phenyl-imino]-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1.3] (Phthal-dianil), B. aus Thio-phthanil, E., A. **3** 3037.
- C₂₀H₁₄OCl** [Triphenyl-methyl]-[carbonsäure-4-chlorid], B., E., Peroxyd **2** 1624, 1629; Absorpt.-Spektrum **2** 2559.
- C₂₀H₁₄OCl₂** [Diphenyl-chlor-methyl]-4-benzoylchlorid (Triphenyl-chlor-methan-[carbonsäure-4-chlorid]), B., E., A., Einw. von Anilin u. Zink **2** 1627.
- C₂₀H₁₄O₂N₂** [Acenaphthimidazol-5'.6'-yl-2']-2-benzoesäure (*o*-[Acaperimido-2]-benzoesäure), B., E., Anhydroverb. **3** 2861.
- C₂₀H₁₄O₂N₄** Bis-[*p*-amino-phenyl]-2.5-[benz-bis-oxazol-1:2, 5:4], B., E., A., Diazotier. u. Kuppel. mit Naphthol-1, Naphthol-2-disulfonsäure-3.6 u. Amino-4-oxy-5-naphthalin-disulfonsäure-2.7 **3** 2926, 2929.
- C₂₀H₁₄O₃S** [Phenylthio-4'-benzoyl]-2-benzoesäure (Diphenylsulfid-phthaloylsäure-4), B., E., A., Salze, Einw. von H₂SO₄ u. ZnCl₂ **2** 1236 Anm.
- C₂₀H₁₄O₆N₄** *β*-[(*o,p*-Dinitro-phenyl)-1-perimidyl-2]-propionsäure, B., E., A. **2** 1746.
- C₂₀H₁₄O₈N₄** Bis-[(*p*-nitro-benzoyl)-amino]-1.3-dioxy-4.6-benzol, B., E., A., Kondensat. zu Bis-[*p*-nitro-phenyl]-2.5-[benz-bis-oxazol-1:2, 5:4] **3** 2928.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{OCl}$ [Diphenyl-methyl]-4-benzoylchlorid, B., E., A., Einw. von Anilin und Tripropylamin 2 1628.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ Phenyl-bis-[oxy-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Molgew., Methylier., Acetylier., Verseif. zu Phenyl-[oxy-4-phenyl]-essigsäure 2 2472, 2475.

Anhydro-[α, α, N -Triphenyl- α -oxy-acethydroxamsäure], B., E., A., Spalt., Einw. von Anilin u. HCl 1 371.

Phenyl-2-[p -oxy-phenyl]-1-oxo-3-[i -indol-dihydrid-1.3], B., E., A. 2 1952.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ [Diphenyl-chlor-methyl]-4-benzoesäure, B., E. d. Chlorids u. Methylesters; Verh. geg. Metalle 2 1627, 1631.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ON}_4$ Methyl-3-phenyl-1-[α -naphthalin-azo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 478.

Methyl-3-phenyl-1-[β -naphthalin-azo]-4-oxy-5-pyrazol, B., E., A. 1 479.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (Di-[methyl-1-oxo-4-dihydro-1.4-chinoly]-2.2'), B. aus Dimethyl-erythro-cyaninsalzen, E., A. 1 699.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ Bis-[acetyl-amino]-1.3-[pheno- α, β -naphthazin], B., E., A., Einw. von Dimethylsulfat 2 2620.

Bis-[acetyl-amino]-2.4-(pheno- α, β -naphthazin), B., E., A. 2 2619.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ Bis-[oxo-3-(acetyl-oxy)-2-dihydro-2.3-indoly]-2] (Bis-(acetyl-oxy)-2.2'-indigweiß, Dehydroindigo-diacetat, »Oxy-aceto-indigotin«), Einw. von Säuren u. Alkalien 2 1461.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$ β -[(o, p -Dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1-imino]- n -buttersäure. — Äthylester, B., E., A. 2 1748.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_4$ Äthan- α -carbonsäure- β -{carbonsäure-[(o, p -dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1]-amid} (N -[o, p -Dinitrophenyl-amino]-8-naphthyl-1]-succinamidsäure), B., E., A., Anhydroprod. 2 1745.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_6$ Bis-[methyl-1-dinitro-6.8-dihydro-1.2-chinoly]-2]-äther, B., E., A., Auffass. von Deckers »Methyl-1-dinitro-6.8-chinolon-2« als —; Einw. von Säuren 1 686.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NCl}$ N -[β, β -Diphenyl- α -chlor-äthyliden]-anilin (Diphenyl-acet-anilid-imidchlorid), B., E., A. 2 1646.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ Phenyl-3-[phenyl-imino]-2-anilino-5-[thiodiazol-1.3.4-dihydrid-2.3], B. aus Phenylsenföl u. Diphenyl-1.4- od. -2.4-thiosemicarbazid 2 1579.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$ Methyl-10-phenyl-9-acridiniumhydroxyd, Mol.-Gew. d. Salze in Chlf. 2 1780; Polychromie d. Salze u. ihre Deut. als Valenzisomerie; Darst., E., A., Konstitut., spektrochem. Verh. 2 1784, 1797, 1801, 1810, 1823.

[Diphenyl-essigsäure]-anilid, B. aus Benzilid, E., A. 1 546.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ Phenyl-10-[acetyl-amino]-1-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2631.

Phenyl-10-[acetyl-amino]-2-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Verseif. 2 2626.

Anilin- N -bis-[carbonsäure-anilid] (*symm.* Triphenyl-biuret), B. aus Phenyl- i -cyanat u. Na-Nitro-alkanen, E., A., Spalt. 1 498.

- C₂₀H₁₇O₅N** Oxy-berberin, Synth., E., A., Rkk., Verss. zur Redukt., Einw. von PCl₅ 2 2036, 2044; B. aus synthet. Berberin-hydrobromid 2 2485.
- C₂₀H₁₈O₂N₂** Bis-[methyl-phenyl-amino]-2.5-benzochinon-1.4, B., E., A. 3 3616.
- C₂₀H₁₈O₂N₁** Phenyl-10-amino-3-[acetyl-amino]-1-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Entamidier. 2 2628.
Phenyl-10-amino-6-[acetyl-amino]-2-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Entamidier. 2 2625.
[Methyl-1-oxy-2-indol-aldehyd-3]-aldazin, B., E., A. 3 3103.
- C₂₀H₁₈O₂Br₂** [δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- α,β -dibrom-äthyl]-keton (Anisal-cinnamal-aceton-dibromid), B., E., A., Einw. von Alkoholen u. Acetaten 2 2693.
- C₂₀H₁₈O₂Br₁** [δ -Phenyl- α,β -dibrom- γ -butenyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- α,β -dibrom-äthyl]-keton (Anisal-cinnamal-aceton-tetrabromid), B., E., A., Einw. von Methylalkohol 2 2694.
- C₂₀H₁₉O₃N₃** [Diphenyl-2.6-oxo-4-*cyclo*-hexen-1-carbonsäure-1]-semicarbazon. — Äthylester, B., E. 1 980.
[Diphenyl-2.6-oxo-4-[*cyclo*-hexen-2-carbonsäure-1]-semicarbazon. — Äthylester, B., E., A. 1 979.
- C₂₀H₁₉O₄N** Methyl-2-[methyl-2'-indolyl-3']-2-bis-[acetyl-oxy]-1.4-benzol, B., E., A. 3 3613.
- C₂₀H₁₉O₅N** Berberin, Konstitut., Synth. d. Oxy— 2 2036; Synth. d. — bzw. Hydro—; B. aus letzter., E., Salze, Überf. d. Hydrobromids in Oxy— 2 2480, 2485.
- C₂₀H₂₀ON₂** Methyl-1-[methyl-1'-dihydro-1'.2'-chinolylen-2']-2-[dihydro-1.2-chinoliniumhydroxyd], B., E., A. von Salzen (»Dimethylethyro-apocyaninen«), Oxydat. 1 695.
Methyl-1-[methyl-1'-dihydro-1'.2'-chinolylen-2']-4-[dihydro-1.4-chinoliniumhydroxyd] (?), B., E., A. von Salzen (»Dimethyl-xanthoapocyaninen«) 1 693, 701.
- C₂₀H₂₀O₅N₆** Anhydro-[(β -oximino- α -oxo-*n*-buttersäure)-phenylhydrazon] (von Schiff), Erkenn. als Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-*i*-oxazol 1 241.
- C₂₀H₂₀O₆N₂** [(Äthoxy-4-benzoyl)-ameisensäure]-azin, B., E., A., CO₂-Abspalt. 2 2464.
- C₂₀H₂₁O₄N** Hydro-berberin, Synth. u. Überf. in Berberin; B. aus Veratryl-1-norhydrohydrastinin, E., A., Salze, Jodalkylate 2 2480, 2484.
- C₂₀H₂₂O₄N₄** [γ,ϵ -Dioxo-*n*-hexan- α,δ -dicarbonsäure]-bis-phenylhydrazon. — Phenylhydrazin-Salz d. Äthylesters, B., E., A. 2 2424.
- C₂₀H₂₃O₇N** *d*-Glykose-[*N*-benzyl-carbazoxy-phenyl]-äther (Helicin-[*N*-benzyl-oxim]), B., E., A. 1 764.
- C₂₀H₂₄O₂N₂** Chinidin, Spalt. d. *d,l*-Leucinsäure mit — 2 2686.
Chinin, Katalyt. Redukt. 3 2866.
- C₂₀H₂₅ON** Benzoesäure-[η -phenyl-*n*-heptyl]-amid, B., E., Einw. vom PCl₅ 3 2880.

- C₂₀H₂₅O₃N** *α-O,O'*-Dimethyl-morphimethin, B., E., A., Jodmethylat, Umlager. 2 2636.
β-O,O'-Dimethyl-morphimethin, B., E., A. d. Jodmethylats 2 2637.
 Methylmorphimethin-methyläther, B., E., A. d. Jodhydrats u. Jodmethylats 2 2757.
- C₂₀H₂₆O₂N₂** [Chinin-dihydrid], B. aus Chinin, E., A. 3 2866.
- C₂₀H₂₆O₈N₄** *N*-[Tris-acetyloxy-2.3.4-phenacyl]-hexamethylen-tetramoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A., Spalt. 2 1551.
- C₂₀H₂₇O₄N** [*O*-Methyl-kodein]-methylhydroxyd. — Jodid, B. aus Morphin u. Kodein, E., A., Einw. von NaOH 2 2635; B., E., A., Abbau 2 2756.
- C₂₀H₃₀O₄N₂** *d*-Bis-[nitroso-caron], Verh. in Lsgg., Umwandl. in Caron-bis-nitrosylsäure 3 3067.
- C₂₀H₃₄O₄S** *d-β*-[Campher-sulfonsäure-6]-*l*-menthylester, B., E., anomal. Rotat.-Dispers. 2 2026.
l-β-[Campher-sulfonsäure-6]-*l*-menthylester, B., E., norm. Rotat.-Dispers. 2 2028.

20 IV

- C₂₀H₉O₄N₄Cl** Dinitro-6.10-chlor-11-[pheno-phenanthrazin], B., E., A. 3 3252.
- C₂₀H₁₃O₃N₂As** [Pheno-phenanthrazin]-arsinsäure-2, B., E., A. 3 3097.
- C₂₀H₁₅O₂N₅Br₂** Methyl-3-(*p*-brom-phenyl)-1-dioxo-4.5-[dihydro-4.5-pyrazol]-[methyl-3'-(*p*-brom-phenyl)-1'-oxo-5'-(dihydro-4.5'-pyrazolyl)-4]-imid (*p,p'*-Dibrom-rubazonsäure), B., E., A. 3 3495.
- C₂₀H₁₆O₂NCl** Diphenyl-chlor-essigsäure-[*N*-oxy-anilid] (*α,α,N*-Triphenyl-*α*-chlor-acethydroxamsäure), B., E., A. 1 367, 372.
- C₂₀H₁₆O₅N₄Br₂** Bis-[methyl-1-nitro-5-brom-4-dihydro-1.2-chinoly-2]-äther, Auffass. d. Claus-Deckerschen Base aus Nitro-5-brom-2-chinolin-jodmethylat als — 1 688.
- C₂₀H₁₆O₆N₂S₂** Bis-[*β*-phthalimido-äthyl]-disulfoxyd, B., E., A., Konstitut., Spalt. dch. HCl u. AlCl₃, Redukt. 3 3633.
- C₂₀H₁₈ON₄S** [Thion-kohlensäure]-anilid-[*α*-phenyl-*β*-carbanilino-hydrazid], B. aus Phenyl-3-thiobiazolon-5-anil-2, Spalt. 1 562; B. aus (*α*)-Diphenyl-2.4-thiosemicarbazid u. Phenyl-*i*-cyanat, E., A. 2 1576.
 [Thion-kohlensäure]-anilid-[*β*-phenyl-*β*-carbanilino-hydrazid], B. aus (*β*)-Diphenyl-1.4-thiosemicarbazid u. Phenyl-*i*-cyanat, Schmp., A., Umwandl. in Diphenyl-1.4-oxo-5-mercapto-3-[triazol-1.2.4-dihydrid-1.5] 2 1577.

C₂₁-Gruppe.

- C₂₁H₁₆** Di-[naphthyl-1]-methan, Darst. aus d. Carbinol, E., A. 1 445.
 Di-[naphthyl-2]-methan, B. aus d. Carbinol bzw. dess. Bromhydrin, E., A. 1 450.
 [Naphthyl-1]-[naphthyl-2]-methan, B., E., A. 1 449.
 Di-naphthyl-?-methan (von Claus u. Ruppel), Chem. Natur 1 443.
- C₂₁H₂₀** Phenyl-bis-*p*-tolyl-methan, B. aus Phenyl-bis-*p*-tolyl-acetonitril, E., A. 2 2470.

21 II

- C₂₁H₁₂O** [Benzo-3,4-benz-1,9-anthron-10], Definit. 2 1663.
- C₂₁H₁₄O** Di-[naphthyl-1]-keton, B. von — u. Di-[naphthyl-1]-methan bei d. Destillat. d. Carbinols 1 446.
- C₂₁H₁₄O₄** [*p*-(Benzoyl-oxy)-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. 2 1952.
- C₂₁H₁₅Br** Di-[naphthyl-1]-brom-methan, B. aus d. Carbinol, E., A. 1 446.
Di-[naphthyl-2]-brom-methan, B., E., A., Redukt. 1 450.
[Naphthyl-1]-[naphthyl-2]-brom-methan, B., E., A. 1 448.
- C₂₁H₁₆O** Di-[naphthyl-1]-carbinol, Darst., E., Redukt., Destillat., Einw. von HBr 1 445.
Di-[naphthyl-2]-carbinol, B. aus β -C₁₀H₇.MgBr u. Orthoameisensäure-ester, E., Einw. von HBr 1 449.
[Naphthyl-1]-[naphthyl-2]-carbinol, B., E., A., Einw. von HBr, Redukt. 1 447.
Phenyl-[α,β -diphenyl-vinyl]-keton (Benzal-desoxybenzoin), Bemerkk. bzgl. Isomerie u. Polymerie bei Ketonen vom Typus d. — (Stobbe) 1 833.
- C₂₁H₁₆O₃** [*p*-(Benzyl-oxy)-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. 2 1952.
Phenyl-[*p*-methoxy-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. 2 1953.
- C₂₁H₁₆N₂** Methyl-10-phenyl-9-cyan-9-[acridin-dihydrid-9,10], Verss. zur Verseif., Überf. in Methyl-10-phenyl-9-acridan 2 2056; Bromier. 2 2063.
- C₂₁H₁₈O₂** Dimethyl-3,6-phenyl-9-oxy-9-xanthen, B., E., A., Einw. von Säuren 3 3508.
Dimethyl-2,7-phenyl-9-oxy-9-xanthen, B., E., A., Einw. von Säuren 3 3512.
Dimethyl-3,6-phenyl-9-xanthylumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 3 3506, 3509.
Dimethyl-2,7-phenyl-9-xanthylumhydroxyd, B., E., A., Hydrolyse d. FeCl₃-Doppelsalz. 3 3513.
- C₂₁H₁₈O₃** *trimol.* Benzaldehyd No. I, Photochem. B., E. 2 1559.
trimol. Benzaldehyd No. II, Photochem. B., E., A., Mol.-Gew. 2 1559.
- C₂₁H₁₉Cl** Phenyl-bis-*p*-tolyl-chlor-methan, Rk. mit Hg(CN)₂ 2 2470.
- C₂₁H₂₀O** Äthyl-[triphenyl-methyl]-äther, Einw. von *n*-Propyljodid + Mg 1 1159.
- C₂₁H₂₀O₂** Phenyl-bis-[methoxy-4-phenyl]-methan, B. aus Phenyl-bis-[methoxy-4-phenyl]-acetonitril, E., A., Verseif. 2 2471.
- C₂₁H₂₀N₂** Diphenylketon-[*p*-dimethylamino-phenylimid], Darst., Addit. an Diphenylketon 1 369.
- C₂₁H₂₁N** Bis-[methyl-3-phenyl]-[methyl-4'-phenyl]-amin (*m,m,p*-Tritolylamin), B., E., A. 2 1248.
- C₂₁H₂₂O₄** β -Phenyl- γ -*i*-butyryl- α -benzoyl-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., A., Isomerisat. 1 972.
Dimethyl-3,3-diphenyl-2,6-oxo-4-oxy-2-cyclo-hexan-carbonsäure-1. — Äthylester, B., E., A., Spalt. 1 972.
- C₂₁H₂₂O₅** [Diäthoxy-2,4-phenyl]-[(acetyl-oxy)-2'-cinnamenyl]-keton (Diäthoxy-2,4'-acetoxy-2-chalkon), B., E., A., Bromier. 3 3219.

$C_{21}H_{22}O_6$ Dimethyl-3,4-[trimethoxy-2',3',4'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. 3 3222.

Dimethyl-3,4-[trimethoxy-2',4',6'-benzoyl]-2-methoxy-6-cumaron, B., E., A. 3 3222.

$C_{21}H_{26}N_2$ Bis-[(methyl-*n*-propyl-amino)-4-phenyl]-methan, B., E., A., Addit. von Allyljodid 1 1068.

$C_{21}H_{37}N$ Phenyl-*n*-pentadecyl-amin, B., E., A. 2 1472.

21 III

$C_{21}H_{10}O_3S$ [Anthrachinon-thioxanthon-1,2], B., E., Azin 3 3128.

[Anthrachinon-thioxanthon-2,1], B., E., A. 3 3127.

$C_{21}H_{11}O_2N$ [Pyridino-3,4-benz-1,2-anthrachinon]. Definit. 2 1663.

$C_{21}H_{12}O_4S$ [Anthrachinonyl-thio-1']-2-benzoesäure, B., E., A., Überf. in [Anthrachinon-thioxanthon-2,1] 3 3126.

[Anthrachinonyl-thio-2']-2-benzoesäure, B., E., A., Überf. in [Anthrachinon-thioxanthon-1,2] 3 3128.

$C_{21}H_{14}O_3S_3$ α -Thienyl-[β,β -bis-benzoylthio-vinyl]-keton, B., E., A. 2 1697.

$C_{21}H_{14}N_2Br_2$ Methyl-10-phenyl-9-cyan-9-dibrom-3,6-[acridin-dihydrid-1,2], B., E., A. 2 2063.

$C_{21}H_{15}ON$ [Benzoyl-amino]-4-phenanthren (Benzoessäure-[phenanthryl-4-amid]), B., E., A. 2 1502.

[Benzoyl-amino]-9-phenanthren (Benzoessäure-[phenanthryl-9-amid]), B. aus beid. Modifikatt. d. Amino-9-phenanthrens, E. 2 1499.

$C_{21}H_{15}ON$ Triphenyl-3,4,5-*i*-oxazol, B., E., A. 2 2019.

$C_{21}H_{15}O_3N_3$ Triphenyl-1,3,5-trioxo-2,4,6-[triazin-1,3,5-hexahydrid] (Triphenyl-*i*-cyanurat), B. bei d. Einw. von Phenyl-*i*-cyanat auf Na-Nitro-alkane, E., A. 1 498, 502.

$C_{21}H_{16}ON_2$ Phenyl-2-[benzyl-imino]-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1,3] (Phthalanil-benzylimid), B., E., A. 3 3038.

N-Phenyl-*N'*-[phenanthryl-4]-harnstoff, B., E., A., 2 1503.

N-Phenyl-*N'*-[phenanthryl-9]-harnstoff, B., E., A. 2 1499.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$ [Methyl-2'-indolyl-3']-2-anilino-5-benzochinon-1,4, B., E., A. 3 3610, 3617.

$C_{21}H_{17}ON$ Diphenyl-[methoxy-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Molgew. 2 2474.

Benzoessäure-[cinnamenyl-4-anilid], B., E., A. 1 1112.

$C_{21}H_{17}OBr_3$ Äthyl-[tris-(brom-4-phenyl)-methyl]-äther, B., E., Redukt. 1 459.

$C_{21}H_{17}O_3N$ α,β,γ -Triphenyl- γ -nitro- α -propylen, B., E., A. 2 2021.

$C_{21}H_{18}O_4N_2$ α,β,γ -Triphenyl- α,γ -dinitro-propan, B., E., A., Abspalt. von HNO_2 2 2019.

$C_{21}H_{19}O_2N$ Methyl-2- α -naphthyl-1-methylendioxy-6,7-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1,2,3,4] (α - α -Naphthyl-hydrohydrastinin), B., E., A., Salze 2 2361.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$ Phenyl-bis-[methoxy-4-phenyl]-chlor-methan, Rk. mit $Hg(CN)_2$ 2 2471.

$C_{21}H_{19}O_3N$ [Oxy-2-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-[essigsäure-anilid], B., E., A. 2 2616.

- C₂₁H₁₉O₆N₃** Nitro-bis-apomethyl-dehydrobrucin, B., E., A. d. Nitrats 3, 3044.
- C₂₁H₂₀O₃Br₂** [δ -Phenyl- β -brom- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton, B., E., A., Oxydat. 2 2696.
- C₂₁H₂₀O₄N₂** Chinon C₂₁H₂₀O₄N₂, B. bei d. HNO₃-Rk. d. Brucins: Entsteh. aus Bis-apomethyl-brucin. E., A., Hydrat, Salze, Redukt., Überf. in Kakothelin 2 2138, 2142, 2145.
- C₂₁H₂₁O₂Br** [δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton, Einw. von Phenylhydrazin 2 2698.
- C₂₁H₂₁O₂Br₃** [δ -Phenyl- α,β -dibrom- γ -butenyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton, Einw. von Phenylhydrazin 2 2698.
- C₂₁H₂₁O₃Br** [δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton, B., E., A., Dibromid, Oxydat. 2 2694.
- C₂₁H₂₁O₃Br₃** [δ -Phenyl- α,β -dibrom- γ -butenyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-keton, B., E., A., Einw. von Pyridin 2 2695.
- C₂₁H₂₁O₅Br** [Diäthoxy-2,4-phenyl]-[acetyloxy-2'-brom-5'-cinnamonyl]-keton (Diäthoxy-2,4'-acetoxy-2-brom-5-chalkon), B., E., A., Dibromid 3 3220 Anm.
- C₂₁H₂₁O₅Br₃** [Diäthoxy-2,4-phenyl]-[β -(acetyloxy-2'-brom-5'-phenyl)- α,β -dibrom-äthyl]-keton (Diäthoxy-2,4'-acetoxy-2-brom-5-chalkon-dibromid), B., E., A., Einw. von KOH 3 3220 Anm.
[Diäthoxy-2,4-brom-5-phenyl]-[β -(acetyloxy-2'-phenyl)- α,β -dibrom-äthyl]-keton (Diäthoxy-2,4'-acetoxy-2-brom-5'-chalkon-dibromid), B., E., A., Einw. von KOH 3 3219.
- C₂₁H₂₁O₇N₃** Kakothelin, B. aus Bis apomethyl-brucin; E., A. d. Nitrats u. Methylnitrats 2 2144, 3 3042, 3045.
- C₂₁H₂₂O₆Te** Tris-*o*-tolyl-telluroniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2292.
Tris-*p*-tolyl-telluroniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2291.
- C₂₁H₂₂O₂N₂** Strychnin, Katalyt. Redukt. 3 2863.
- C₂₁H₂₂O₄N₂** Bis-apomethyl-brucin, B., E., A., Salze, Oxydat., Überf. in Kakothelin 2 2136, 2141; Derivv.: Salze, Acetylier., Jodmethylat, Einw. von HNO₃ u. Dimethylsulfat, Überf. in Kakothelin u. »Methyl-brucin« 3 3040.
- C₂₁H₂₁O₃N₂** [Strychnin-dihydrid], Katalyt. Darst. aus Strychnin, E., A., Unterscheid. von *i*-Strychninsäure, Redukt. 3 2864.
- C₂₁H₂₅O₃N** β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbon-säure-amylamid], B., E. 1 664.
- C₂₁H₂₅O₅N** *N*-Methyl-hydroberberiniumhydroxyd. — Jodid, B., F. von synthet. — 2 2485.
- C₂₁H₂₆O₂N₂** α,η -Bis-[benzoyl-amino]-*n*-heptan (*N,N'*-Dibenzoyl-heptamethylendiamin), Einw. von PBr₅, Abbau zu α,η -Dibrom-heptan 2 1468.
[Strychnin-tetrahydrid], Katalyt. Darst. aus Strychnin bzw. dess. Dihydrid, E. 3 2864.

C₂₁H₂₇ON [β -Phenyl-äthyl]-2-*o*-xylylen-1-piperidiniumhydroxyd.
B., E., A. von Salzen 1 481, 487.

C₂₁H₂₉O₄N [α -*O*,*O'*-Dimethyl-morphimethin]-methylhydroxyd. —
Jodid, B., E., A. 2 2636.

[β -*O*,*O'*-Dimethyl-morphimethin]-methylhydroxyd. — Jodid, B.,
E., A., Spalt. 2 2637.

[γ -*O*,*O'*-Dimethyl-morphimethin]-methylhydroxyd. — Jodid, B.,
E., A. 2 2638.

[δ -*O*,*O'*-Dimethyl-morphimethin]-methylhydroxyd. — Jodid, B.,
E., A. 2 2638.

[ϵ -*O*,*O'*-Dimethyl-morphimethin]-methylhydroxyd. — Jodid, B.,
E., A. 2 2639.

[Methylmorphimethin-methyläther]-methylhydroxyd. — Jodid,
B., E., A., Spalt. 2 2757.

C₂₁H₃₀ON₂ Methyl-äthyl-allyl-[(methyl-äthyl-amino) 4'-diphenyl-
4]-ammoniumhydroxyd (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthyl-benzidi-
din-allylhydroxyd). — Jodid, B., E., A. 1 1061.

21 IV

C₂₁H₁₀ON₂S [Anthrachinon-thioxanthon-1:2]-azin, B., E., A. 3 3129.

C₂₁H₁₃O₅NCl₂ Verb. C₂₁H₁₃O₅NCl₂, B. aus Oxy-1-chlor-1-naphthalin-car-
bonsäure-2 u. Chlor-4-naphthochinon-1.2-oxim-2, E., A. 1 868.

C₂₁H₁₄ONCl Oxy-1-chlor-4-naphthalin-[aldehyd-2- α -naphthyl-
imid], B., E., A. 3 3062.

C₂₁H₁₄ONBr Oxy-1-brom-4-naphthalin-[aldehyd-2- α -naphthyl-
imid], B., E., A. 3 3061.

C₂₁H₁₅ONBr₂ Methyl-10-phenyl-9-dibrom-3.6-acridiniumhydro-
xyd. — Bromid, B., E., A., Einw. von KCN u. alkoh. KOH 2 2064.

C₂₁H₁₅O₃BrS [Thiol-benzoesäure]-[methyl-3-(benzoyl-oxy)-6-brom-
5-phenyl]-ester, B., E., A. 1 420.

C₂₁H₂₀ON₄S [Thion-kohlensäure]-anilid-[α -*o*-tolyl- β -carbanilino-
hydrazid], B., E., A. 2 1578.

[Thion-kohlensäure]-anilid-[α -*p*-tolyl- β -carbanilino-hydrazid],
B., E., A. 2 1578.

C₂₁H₂₁ON₅S Methyl-1-diphenyl-2.5-thiocarbanilino-1-carbodi-
hydrazid, B., E. 1 579.

Methyl-2-diphenyl-1.5-thiocarbanilino-1-carbodihydrazid, B.,
E., A., Einw. von FeCl₃ 1 574.

C₂₂ - Gruppe.

C₂₂H₁₄ *trans*-bisang.-[Naphth-1.2-anthracen], Definit. 2 1662.

C₂₂H₂₁ Tris-*p*-tolyl-methyl, Absorpt.-Spektrum 2 2559.

C₂₂H₂₆ α , κ -Diphenyl- α , ϵ -decadien, B., E., A., Tetrabromid, Redukt. 3
3187.

C₂₁H₂₈ *dimol*. β -*p*-Tolyl- β -butylen (Tetramethyl-1.2.3.4-di-*p*-tolyl-
1.2-*cyclo*-butan?), B., E., A., Mol.-Gew. 2 1220.

C₂₂H₃₀ α , κ -Diphenyl-*n*-decan, B., E., A. 3 3185, 3888.

22 II

$C_{22}H_{16}O_2$ • [Dimethyl-4',4''-diphenylen-3',3'']-3-phthalid, B., E., A., Mol.-Gew. 1 1096.

$C_{22}H_{16}O_3$ Dimethyl-3,6-fluoran, Darst., Esterifizier. 3 3510.

$C_{22}H_{18}O_4$ [Methyl-2'-*p*-tolyl-5'-benzoyl]-2-benzoesäure, B., E., A., Überf. in [Di-*p*-tolyl]-3-phthalid 1 1095.

Benzoessäure-[(*o*-methoxy-cinnamenyl)-4-phenyl]-ester (Methoxy-2-[benzoyl-oxy]-4'-stilben), B., E., A. 2 1846.

Phenyl-3-[*p*-äthoxy-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. 2 1953.

$C_{22}H_{18}O_4$ Dimethyl-3,6-[*o*-carboxy-phenyl]-9-xanthylumhydroxyd, B., E., A. von Salzen d. Methyl- u. Äthylesters 3 3511.

Benzoessäure-[*p*-benzoyloxy-äthyl]-4-phenyl]-ester (Tyrosol-dibenzoat), B., E., A. 1 143.

$C_{22}H_{18}N_2$ Methyl-10-benzyl-9-cyan-9-[acridin-dihydrid-9.10], B., E., A. 2 2056.

$C_{22}H_{19}N$ Phenyl-bis-*p*-tolyl-acetonitril, B., E., A., Verseif. 2 2469.

$C_{22}H_{20}O_3$ Benzoessäure-[(*β*-*o*-methoxyphenyl-äthyl)-4-phenyl]-ester (Methoxy-2-[benzoyl-oxy]-4'-dibenzyl), B., E., A. 2 1848.

$C_{22}H_{20}O_{12}$ Ester $C_{22}H_{20}O_{12}$, B. aus Malonester, E., A. 2 1833.

$C_{22}H_{20}N_2$ [Phenyl-(methylamino-2-cinnamenyl)-keton]-phenylimid, B., E., A. 2 2675.

$C_{22}H_{22}S_3$ Tris-[benzyl-thio]-methan (Trithio-orthoameisensäure-tribenzylester), B. aus Benzylmercaptan u. Ameisensäure od. Oxalsäure 3 3239.

Tris-[*p*-tolyl-thio]-methan (Trithio-orthoameisensäure-tri-*p*-tolylester), B., E., A. 3 3240.

$C_{22}H_{24}O_4$ *β*-Phenyl-*γ*-[trimethyl-acetyl]-*α*-benzoyl-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., A. 1 974.

$C_{22}H_{24}O_6$ Verb. $C_{22}H_{24}O_6$ (aus Benzochinon-1.4 u. Hydrochinon-dimethyl-äther), Konstitut. 2 1504.

$C_{22}H_{26}O_2$ *α, β*-Bis-benzoyl-*n*-octan, Darst., E., A., Redukt., Oxim 3 3185.

$C_{22}H_{26}Br_4$ *α, κ*-Diphenyl-*α, β, γ, κ*-tetrabrom-*n*-decan, B., E., A. 3 3187.

$C_{22}H_{30}O_2$ *α, κ*-Diphenyl-*α, κ*-dioxy-*n*-decan, B., E., A., Überf. in *α, κ*-Diphenyl-*α, κ*-decadien-(tetrabromid) 3 3187.

$C_{22}H_{32}N_2$ *α, κ*-Diphenyl-*α, κ*-diamino-*n*-decan, B., E., Dibenzoylderiv., Rk. mit K-Cyanat, Überf. in *α, κ*-Diphenyl-*α, κ*-decadien 3 3186.

$C_{22}H_{36}O_2$ dimol. Tetramethyl-3.6.6.7-[cyclo-hepten-1-on-4], B., E., A., Molgew. zweier stereoisom. —; Oxime, Semicarbazone, Konstitut. 2 2710.

22 III

$C_{22}H_{14}N_2Cl_2$ Bis-[(chlor-2-naphthyl-1)-methylen]-hydrazin (Chlor-2-naphthaldehyd-1-azin), B., E., A. 2 2101.

$C_{22}H_{15}ON_3$ [Bis-indol-2.3'-indigo]-[phenyl-imid]-2 (Indigrot-anil-2). Reakt.-Fähigk. d. Kohlenstoff-Doppelbind. im —; Spalt. deb. Indoxyl, B. aus Oxindol-anil 1 346, 351.

$C_{22}H_{15}O_2N$ [Diphenyl-4'-amino]-2-naphthochinon-1.4, B., E., A. 2 1653.

$C_{22}H_{16}ON_2$ [Acenaphthen-5'-azo]-1-naphthol-2, B., E., A. 3 2855.

- $C_{22}H_{16}O_2N_2$ [Amino-4'-diphenyl-4'-amino]-2-naphthochinon-1:4 (N-[Naphthochinon-1:4-yl-2]-benzidin), B., E., A., Acetylderiv. 2 1654.
- $C_{22}H_{16}O_3N_2$ [Leuko-oxindirubin]-phenylhydrazon, B., E., A., Spalt. 1 122.
- $C_{22}H_{17}O_5N$ [Nitro-4-benzoesäure]-[(α -methoxy-cinnameryl-4'-phenyl]-ester (Methoxy-2-[*p*-nitrobenzoyl-oxy]-4'-stilben), B., E., A. 2 1846.
- $C_{22}H_{18}O_2N_2$ Chinoliniumhydroxyd-[carbonsäure-1-diphenylamid]. — Chlorid, B., E., A., Pt-Salz, Einw. von Alkalien 2 1588, 1593.
Oxy-2-[chinolin-dihydrid-1:2]-[carbonsäure-1-diphenylamid], B., E., Isomerisat, Ätherifizier. 2 1588, 1594.
- $C_{22}H_{19}O_2N$ Phenyl-bis-[methoxy-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Molgew., Verseif. 2 2471.
 β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthylen- α -[carbonsäure-anilid], B., E. 1 665.
- $C_{22}H_{19}O_5N$ [Nitro-4-benzoesäure]-[(β -*o*-methoxyphenyl-äthyl)-4'-phenyl]-ester (Methoxy-2-[*p*-nitrobenzoyl-oxy]-4'-dibenzyl), B., E., A. 2 1848.
- $C_{22}H_{19}O_6N_3$ [Diphenyl-amino]-ameisensäure-[*n*-propyl-4-dinitro-2:6-phenyl]-ester, B., E., A. 2 2131.
- $C_{22}H_{20}O_2N_2$ N'-Benzal-N'-[bis-(methoxy-4-phenyl)-methylen]-hydrazin, B., E., A. 2 2209.
Anhydro-[α, α -diphenyl-N-(dimethylamino-4-phenyl)- α -oxy-acethydroxamsäure](?), B., E. 1 370.
Verb. $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (Di-[äthyl-1-oxo-4-dihydro-1:4-chinoly-2] ?), B. aus Diäthyl-erythro-cyaninsalzen, E., A. 1 699.
- $C_{22}H_{20}O_3N_4$ Phenyl-10-bis-[acetyl-amino]-2:6-phenazoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2626.
- $C_{22}H_{21}O_3N$ [Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-[essigsäure-anilid], B., E., A. 2 2613.
- $C_{22}H_{21}O_4Br$ Essigsäure-[η -phenyl- α -(methoxy-4-phenyl)- γ -oxo- β -brom- δ, ζ -heptadienyl]-ester, B., E., A. 2 2695.
- $C_{22}H_{22}N_2J_7$ Dichinoly-2:2'-bis-N,N'-äthylperjodid, B., E., A. 1 698.
- $C_{22}H_{22}N_2S_2$ N-[(Methylthio-4'-anilino)-4-methylthio-3-phenyl]-[i-indol-dihydrid-1:3], B., E., A. 1 625.
- $C_{22}H_{21}ON_2$ Äthyl-1-[äthyl-1'-dihydro-1':2'-chinolylen-2']-2-[dihydro-1:2-chinoliniumhydroxyd], B., E., A. von Salzen (»Diäthyl-erythro-apocyaninen«), Oxydat. 1 695.
Äthyl-1-[äthyl-1'-dihydro-1':2'-chinolylen-2']-4-[dihydro-1:4-chinoliniumhydroxyd](?), B., E., A. von Salzen (»Diäthyl-xantho-apocyaninen«) 1 693, 700.
- $C_{22}H_{24}ON_4$ Phenyl-10-bis-dimethylamino-3:6-phenazoniumhydroxyd. — Chlorid (N,N'-Tetramethyl-phenosafranin), B., E., A. d. ZnCl₂-Doppelsalz.; Einw. von SO₂ 3 3178.
- $C_{22}H_{24}O_2N_2$ Dichinoly-2:2'-bis-N,N'-äthylhydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 696.

- $C_{22}H_{25}ON_3$ Verb. $C_{22}H_{25}ON_3$. B. aus Äthyl-1-oxy-2-[chinolin-dihydrid-1.2] u. $NH_2.OH$, B., E., A. 1 689.
- $C_{22}H_{25}O_3N$ Methyl-6-[*o*-methoxy-phenyl]-3-cumarau-[carbonsäure-2-piperidid], B., E., A. 3 3260.
- $C_{22}H_{25}O_8N_3$ *N*-Methyl-kakotheliniumhydroxyd. — Nitrat, B., E., A. 3 3049.
- $C_{22}H_{26}O_2N_2$ Dimethyl-2.2-*cyclo*-pentan-[carbonsäure-1-anilid]-[essigsäure-3-anilid] (Homöopöcamphersäure-dianilid), B., E., A. 2 1541.
- $C_{22}H_{26}O_5N_2$ *N*-Methyl-[bis-apomethyl-bruciniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A. 3 3045.
- $C_{22}H_{27}O_5N$ *N*-Äthyl-hydroberberiniumhydroxyd. — Jodid, B., E. von synthet. — 2 2485.
- $C_{22}H_{28}O_2N_2$ [α, β -Bis-benzoyl-*n*-octan]-dioxim, B., E., A., Redukt. 3 3186.
- $C_{22}H_{30}O_5N_2$ Bis-[diäthoxy-methyl]-2.2'-azoxybenzol (Azoxy-2.2'-benzaldehyd-diäthylacetal), B., E., A., Verseif. 2 1970.
- $C_{22}H_{37}ON$ Benzoesäure-[*n*-pentadecyl-amid], Einw. von PCl_5 , Abbau zu Pentadecylchlorid 2 1471.
- $C_{22}H_{38}O_2N_2$ *dimol*. Tetramethyl-2.5.6.6-[*cyclo*-hepten-3-on-1]-oxim, B., E., A. zweier stereoisom. — 2 2711.

22 IV

- $C_{22}H_{14}ON_2S$ [Indol-3-thionaphthen-2'-indigo]-[phenyl-imid-2] [(Thioindigo-Scharlach)-anil-2), B., E., A., Mol.-Gew., Umlager. in d. Anilid, Spalt. dch. Indoxyl u. Oxy-3-thionaphthen, Methylier. 1 341, 351.
- Phenyl-[(oxo-3'-dihydro-2'.3'-thionaphthyliden-2')-3-indolenyl-2]-amin [(Thioindigo-Scharlach)-anilid-2), B., E., A., Mol.-Gew., Umlager. in d. Anil, Spalt. 1 341, 352.
- $C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$ [Oxy-1-chlor-4-naphthalin-aldehyd-2]-aldazin, B., E., A. 3 3061.
- [(Dichlor-3'.3''-amino-4''-diphenyl-4')-amino]-2-naphthochinon-1.4, B., E., A., Acetyl- u. Benzoylderiv. 2 1655.
- $C_{22}H_{19}ONBr_2$ Methyl-10-phenyl-9-äthoxy-9-dibrom-3.6-[acridindihydrid-9.10], B., E., A. 2 2064.
- $C_{22}H_{22}O_5NP$ Phosphorsäure-phenylester-*p*-tolyl-ester-[*d*- α -hydrindylamid], Bemerkk. zur opt. Spalt. dch. Luff u. Kipping 1 359; vgl. auch 1 631.
- $C_{22}H_{22}N_2Br_6J$ Dichinolyl-2.2'-bis-*N, N'*-äthyljodid-perbromid. B., E., A. 1 698.

 C_{23} -Gruppe.

- $C_{23}H_{18}$ α, γ -Benzal- γ (α)-benzyl-inden, B. aus Benzyl-indenen verschied. Herkunft 2 2216.

23 II

- $C_{23}H_{14}N_2$ Methyl-2-[pheno-aceanthren-1.2-azin]. B., E., A. 1 210.
- $C_{23}H_{20}O_2$ β -Phenyl- α, γ -dibenzoyl-propan (Benzal-bis-acetophenon), B. aus d. α -Carbonsäureester 1 973.

$C_{21}H_{20}O_9$ [Bis-(acetyl-oxy)-2,4-phenyl]-[bis-(acetyl-oxy)-3,4'-cinna-
menyl]-keton (*O*-Tetraacetyl-buteln), B., E., A. 3 3564.

$C_{21}H_{22}N_2$ Verb. $C_{22}H_{22}N_2$, B. aus Chinaldin u. Aceton, E., A., Salz-
2 1562.

23III

$C_{23}H_{15}O_4N$ Methyl-2-phenyl-5-bis-[benzochinon-1,4'-yl-2']-3,4-
pyrrol, B., E., A. 3 3615.

$C_{23}H_{16}O_3N_2$ [*p*-Amino-phenyl]-[*p*-(naphthochinon-1,4-yl-2-amino)-
phenyl]-keton, B., E., A. 2 1656.

$C_{23}H_{16}O_5N_4$ Benzoesäure-[(*o,p*-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-
1]-amid, B., E., A. 2 1742.

$C_{23}H_{16}O_8N_8$ [*p*-(Methyl-3'-*o'*, *p'*-dinitrophenyl-1'-oxy-5'-pyrazolyl-4')-
azo-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure, B., E., A. 1 612.

$C_{23}H_{17}O_5N_5$ *N*-Phenyl-*N'*[(*o,p*-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-
1]-harnstoff, B., E., A. 2 1744.

$C_{23}H_{18}O_3N_2$ [*p*-Amino-phenyl]-[*p*-(naphthochinon-1,4-yl-2-amino)-
phenyl]-methan, B., E., A. 2 1656.

$C_{23}H_{18}O_3N_4$ *N*-[*p*-Amino-phenyl]-*N'*-[*p*-(naphthochinon-1,4-yl-2-
amino)-phenyl]-harnstoff, B., E., A. 2 1655.

$C_{23}H_{18}O_4N_6$ [*p*-(Methyl-3'-phenyl-1'-oxy-5'-pyrazolyl-4')-azo-ben-
zolazo]-3-oxy-6-benzoesäure, B., E., A. 1 611.

$C_{23}H_{19}O_9N_8$ *p*-(β -Oxo-*n*-buttersäure-(*o,p*-dinitro-phenylhydrazon)-
 α -azo-benzolazo]-3-oxy-6-benzoesäure. — Äthylester, B., E.,
A., Überf. in d. Pyrazolderiv. 1 612.

$C_{23}H_{20}ON_2$ Phenyl-1-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl]-3- α -furyl-5-[py-
razol-dihydrid-4,5], B., E., A., Oxydat. 2 2701.

$C_{27}H_{20}O_2N_2$ Methoxy-2-[chinolin-dihydrid-1,2]-[carbonsäure-1-
diphenylamid], B., E., A. 2 1589, 1594.

$C_{23}H_{20}O_3N_2$ [(Dimethoxy-2',5'-benzoyl)-2-cumaron]-phenylhydra-
zon, B., E., A. 3 3218.

$C_{23}H_{21}O_3N$ β -Phenyl- β -[methoxy-2-phenyl]-äthyl- α -[carbon-
säure-benzylamid], B., E. 1 664.

$C_{23}H_{22}O_3N_2$ [Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-2'-phenyl]-essig-
säure-[benzal-hydrazid], B., E., A. 2 2613.

[Methyl-3-oxy-6-phenyl]-[methoxy-4'-phenyl]-essigsäure-[ben-
zal-hydrazid], B., E., A. 2 2604.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ Brucin, — Salpetersäure-Rk.; Darst. d. Bis-apomethyl- — 2
2136; katalyt. Redukt. 3 2863; Entmethylier.; Verb. mit Dimethylsulfat
3 3040; — sulfonsäure No. IV 3 3049.

$C_{23}H_{27}O_2N$ [Diphenyl-amino]-ameisensäure-geranylester, Krystal-
lisat. 2 2592.

[Diphenyl-amino]-ameisensäure-*i*-geranylester, B., E. 1 994.

[Diphenyl-amino]-ameisensäure-nerylester, Krystallisat. 2 2592.

$C_{23}H_{28}ON_2$ *l*-Methyl-phenyl-benzyl-[β -(methyl-phenyl-amino)-
äthyl] ammoniumhydroxyd. — Jodid, Leitfähigk. u. Zers. d. alkoh.
Lsg. 2 1409.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ [Brucin-dihydrid], B., E., A. 3 2864.

23 IV -

- C₂₃H₁₆ON₂S** [Methyl-1-indol-3-thionaphthen-2'-indigo]-[phenylimid-2], B., E. 1 353.
- C₂₃H₁₇O₄N₅S** *N*-Phenyl-*N'*-[(*o,p*-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1]-thioharnstoff, B., E., A. 2 1744.
- C₂₃H₂₆O₇N₂S** Brucin-sulfonsäure No. IV, B., E., A. 3 3049.
- C₂₃H₃₂O₃NP** Phosphorsäure-phenylester-*p*-tolylester-[*l*-menthylamid], Bemerkk. zur opt. Spalt. dch. Luff u. Kipping 1 359; vgl. auch 1 631.

C₂₄-Gruppe.

- C₂₄H₂₀O₄** β -Phenyl- α,γ -dibenzoyl-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., A., Spalt., Überf. in Benzal-*bis*-acetophenon, Einw. von Hydrazin 1 973.
- C₂₄H₂₀O₆** [(*o*-Carboxy-phenyl)-9-oxy-9-tetramethoxy-1.3.6.8-fluoren]-lacton, B., E., A. 2 2682.
- C₂₄H₂₀O₈** *dimol*. δ -Phenyl- α,γ -butadien- α,α -dicarbonsäure (Cinnamyliden-malonsäure), Spektrochem. Verh. 1 961.
- C₂₄H₂₀N₄** Amino-2-anilino-5-benzochinon-1.4-bis-phenylimid-1.4, Erkenn. von Börnstens »Amino-2-benzochinon-1.4-bis-phenylimid-1.4« als —; Darst. aus Anilin, E., A., Molgew., Salze, Überf. in Azophenin, Acetylderiv. 3 3080.
- Emeraldin (Willstätter u. Moore), Verwend. d. Namens 2 2571 Anm.
- C₂₄H₂₀Sn** Tetraphenylzinn, B. aus Dijodzinn-bis-essigester u. C₆H₅.MgBr 2 2329.
- C₂₄H₂₂O₈** Dimethyl-2.6-bis-[benzoyl-oxy]-4.6-*cyclo*-hexen-3-dicarbonsäure-1.3. — Diäthylester (von Rabe u. Elze), Nicht-Existenz 1 967 Anm. 1.
- C₂₄H₂₂N₄** Verb. von Diphenochinon-4.4'-diimid mit Benzidin (Benzidin-*N*-chinhydron), B., E., A. d. Bis-hydrojodid-perjodids 3 3467.
- C₂₄H₂₃N** Phenyl-bis-[äthyl-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A. 2 2470.
- C₂₄H₂₄O₅** β -[Methoxy-2-phenyl]- α,β -bis-[methyl-2 oxy-4-phenyl]-propionsäure, B., E., A., Molgew., Methylester u. Bis-*p*-nitrobenzoyl-Deriv. dess. 3 3256, 3264.
- C₂₄H₂₄O₂** α,μ -Diphenoxy-*n*-dodekan, B. aus Dodecylendichlorid, E. 2 1475.

24 III

- C₂₄H₁₂O₂S** Aceanthren-1(2)-thionaphthen-2'-indigo, B., E., A. 1 854.
- C₂₄H₁₂O₂N** Aceanthren-1(2)-indol-2'-indigo, B., E., A. 1 853.
- C₂₄H₁₃O₄Br₃** Bis-[benzoyl-oxy]-1.3-tribrom-2.4-*n*-naphthalin, B., E., A. 2 1960.
- C₂₄H₁₄O₆N₄** [*o,p*-Dinitrophenyl-1'-perimidyl-2']-2-benzoesäure, B., E., A., Redukt. 2 1746.
- C₂₄H₁₆O₄N₂** *N,N'*-Diacetyl-[phenazo-1.2-anthrachinon-*N,N'*-dihydrid], Auffass. d. Bis-acetyloxy-9.10-[phenazo-1.2-anthracen-*N,N'*-dihydrids] von Ullmann u. Fodor als — 2 1733.

- $C_{24}H_{17}O_3N$ Diphenyl-1.2-benzoyl-5-dioxo-4.6-[pyridin-tetrahydrid-1.4.5.6], B., E., A., Spalt., Einw. von NH_3 u. Methylamin **3** 3652.
Benzoessäure-[benzoyloxy-3-naphthyl-2]-amid, B., E., A., Bromier. **2** 1962.
- $C_{24}H_{18}O_2N_4$ *p*-Phenylendiamin-Deriv. d. Oxy-2-indol-aldehyds-3, B., E. **3** 3102.
[*o,p*-Diaminophenyl-1'-perimidyl-2']-2-benzoessäure, B., E., Pikrat **2** 1747.
- $C_{24}H_{18}O_3N_2$ [(Acetyl-amino)-4''-diphenyl-4'-amino]-2-naphthochinon-1.4, B., E., A. **2** 1654.
- $C_{24}H_{18}O_3S_2$ *p*-Tolyl-[β,β -bis-benzoylthio-vinyl]-keton, B., E., A. **2** 1695.
- $C_{24}H_{18}O_4N_2$ Bis-[acetyl-oxy]-9.10-[phenazo-1.2-anthracen-N,N'-dihydrid] (von Ullmann u. Fodor), Konstitut. **2** 1733.
- $C_{24}H_{18}O_4N_4$ [Dinitro-2.4-phenyl]-[(α -phenyl-äthyliden)-amino-8-naphthyl-1]-amin, B., E., A. **2** 1748.
Bis-benzolazo-2.2'-tetraoxy-3.5.3'.5'-diphenyl, B., E., A. **2** 2684.
- $C_{24}H_{19}ON_3$ Bis-anilino-2.5-benzochinon-1.4-phenylimid-4, B. aus Amino-2(3)-anilino-5(6)-benzochinon-1.4-phenylimid-4, E. **1** 233.
- $C_{24}H_{19}O_4N$ Phenyl-bis-[(acetyl-oxy)-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A. **2** 2473.
- $C_{24}H_{20}ON_4$ Bis-indol-2.3'-indigo-[*p*-dimethylamino-phenylimid]-2' (Indigrot-[*p*-dimethylamino-anil]-2), B., E., A., Sulfat, Spalt. **1** 355.
- $C_{24}H_{20}OSb_2$ Bis-diphenylstibin-oxyd, B., E., A., Einw. von H_2S **2** 2318.
- $C_{24}H_{20}O_2N_2$ [(Dimethyl-3'.3''-amino-4''-diphenyl-4'-amino)-2-naphthochinon-1.4 (*N*-[Naphthochinon-1.4-yl-2]-benzidin), B., E.; A. d. Acetylderiv. **2** 1654.
- $C_{24}H_{20}O_3N_2$ Dimethyl-6.6'-[leuko-oxindirubin]-phenylhydrazon, B., E., A. **1** 123.
- $C_{24}H_{20}O_4N_2$ [*p*-Dimethylamino-anilino]-2-dioxo-3.3'-dicumarynyl-2.2', B., E., A., Spalt. **1** 126.
- $C_{24}H_{20}O_7N_2$ [α -Methyl- α -phthalimido-propionsäure]-anhydrid, B., E., A. **1** 70 Anm.
- $C_{24}H_{20}SSb_2$ Bis-diphenylstibin-sulfid, B., E., A. **2** 2318.
- $C_{24}H_{22}OS_2$ *p*-Tolyl-[β,β -bis-benzylthio-vinyl]-keton, B., E., A. **2** 1695.
- $C_{24}H_{22}O_2N_2$ Bis-[methyl-2'-dihydro-1'.2'-indolyl-1']-2.5-benzochinon-1.4, B., E., A. **3** 3609, 3616.
Bis-[tetrahydro-1'.2'.3'.4'-chinolino-1']-2.5-benzochinon-1.4, B., E., A. **3** 3617.
- Äthoxy-2-[chinolin-dihydrid-1.2]-[carbonsäure-1-diphenylamid], B., E., A. **2** 1589, 1594.
- $C_{24}H_{23}O_2N$ Phenyl-bis-[äthoxy-4-phenyl]-acetonitril, B., E., A., Einw. von HJ **2** 2474.
- $C_{24}H_{30}O_5N_2$ »Methyl-brucin«, B. aus Brucin-dimethylsulfat, Konstitut., Acetylderiv., Einw. von HNO_3 **3** 3042, 3047.
- $C_{24}H_{34}O_2N_4$ α,κ -Diphenyl- α,κ -ureido-*n*-decan, B., E. **3** 3187.
- $C_{24}H_{41}ON$ Benzoessäure-[*n*-heptadecyl-amid], B., E., Einw. von PCl_5 **2** 1473.

24 IV

- $C_{24}H_{14}O_{12}N_8S_2$ Bis-[(trinitro-2'.4'.6'-anilino)-2-phenyl]-disulfid, B., E., A., Redukt. 3 3011.
- $C_{24}H_{16}O_3NBr$ Benzoesäure-[(benzoyl-oxy)-3-brom-2(4)-naphthyl-1]-amid, B., E., A. 2 1964.
- $C_{24}H_{16}O_3N_2Cl_2$ [(Dichlor-3'.3"-acetyl-amino-4"-diphenyl-4)-amino]-2-naphthochinon-1.4, B., E., A. 2 1655.
- $C_{24}H_{19}ON_3S$ [Indol-3-thionaphthen-2'-indigo]-[p-dimethylamino-phenylimid-2] ([Thioindigo-Scharlach]-[p-dimethylamino-anil]-2), B., E., A., Spalt. 1 354.
- $C_{24}H_{22}O_6N_2P_2$ Hydrazido-phosphorsäure-tetraphenylester, B., E., A., Spalt. 3 3421.
- $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$ Maltoson-bis-[brom-4-phenylhydrazon], Darst., E., A. 2 1904.
- Melibioson-bis-[brom-4-phenylhydrazon], B., E., A. 2 1904.

C₂₅-Gruppe.

- $C_{25}H_{17}$ Diphenyl-diphenyl-methyl, Absorpt.-Spektrum 2 2559.
- $C_{25}H_{20}$ Bis-diphenyl-methan, Bromier. 1 1181.

25 II

- $C_{25}H_{18}O$ Bis-diphenyl-4-keton, B., E., A., Konstitut. d. Metallverb., Redukt. 1 1183.
- $C_{25}H_{19}Br$ Bis-diphenyl-4-brom-methan, B., E., A., Einw. von Kupferbronze u. KOH 1 1180.
- $C_{25}H_{20}O$ Bis-diphenyl-4-carbinol, B., E., A. 1 1182: B. aus d. Na-Verb. d. Bis-diphenyl-ketons 1 1184.
- $C_{25}H_{20}O_2$ Diphenyl-diphenoxy-methan, B., E., A., Molgew., Überf. in Benzophenon u. Phenol 2 2554.
- $C_{25}H_{23}N_2$ Cinnamenyl-[δ-phenyl-α,γ-butadienyl]-[keton-phenylhydrazon], B., E., A. 2 2701.
- N-Phenyl-N'-[triphenyl-methyl]-hydrazin, B. aus Triphenylmethyl + Phenylhydrazin, E., A., Oxydat. 1 1175.
- $C_{25}H_{28}O_6$ Phenyl-bis-[trimethoxy-2.4.5-phenyl]-methan, B., E., A., Mol.-Gew. 2 1476.
- $C_{25}H_{28}O_7$ [Oxy-2-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A., Acetylier. 2 1478.
- [Oxy-4-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A. 2 1478.
- $C_{25}H_{28}O_8$ [Dioxy-3.4-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A., Acetylier. 2 1479.

25 III

- $C_{25}H_{16}OCl_2$ Bis-[p-(chlor-2-naphthyl-1)-vinyl]-keton, B., E., A. 2 2103.
- $C_{25}H_{18}O_5N_1$ p-Phenyl-äthylen-α-carbonsäure-[(o,p-dinitrophenyl-amino)-8-naphthyl-1]-amid, B., E., A. 2 1743.
- $C_{25}H_{20}O_3N_2$ [Diphenyl-2.6-dioxo-3.4-[cyclo-hexen-1-carbonsäure-1]-phenylhydrazon-3. — Äthylester, B., E., A. 1 979.

- $C_{25}H_{20}O_6N_2$ Diacetyl-[bis-apomethyl-brucin], B., E., A. 3 3043.
 $C_{25}H_{27}O_8N$ [Nitro-3-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A. 2 1477.
 [Nitro-4-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A. 2 1477.
 $C_{25}H_{32}ON_2$ Methyl-äthyl-benzyl-[(methyl-äthyl-amino)-4'-[diphenyl-4]-ammoniumhydroxyd (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diäthylbenzidin-benzylhydroxyd). — Bromid, B., E., A. 1 1062.
 $C_{25}H_{38}O_2N_2$ Diphenylmethan-bis-[methyl-äthyl-allyl-ammoniumhydroxyd]-4.4', B., E., A. von Salzen u. Spalt. ders. in d. opt. Komponentt. 1 1063.

25 IV

- $C_{25}H_{32}O_8N_2S$ Brucin-dimethylsulfat, B., E., A., Überf. in »Methyl-brucin« 3 3046.

C₂₆-Gruppe.

- $C_{26}H_{16}$ Bis-diphenylen-2.2'-äthylen, Bildt. aus Diphenylen-2.2'-diazomethan 2 2197, 2208.
 $C_{26}H_{20}$ Tetraphenyl-äthylen, B. aus [$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- β anilino-propionsäure]-lactam, E. 1 525, 532; B. aus Diphenyl-acetylchlorid u. Diphenyl-chlor-methan 2 1621; B. aus Diphenyl-dichlor-methan u. Zink 2 1644; pyrochem. Verh. u. B. aus Diphenyl-chlor-methan 2 2195; B. aus *symm.* Tetraphenyl-diphenoxy-äthan, E., A. 2 2555.
 $C_{26}H_{32}$ Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{32}$, B. aus Fluoren-hexahydrid, E., A., Mol.-Gew. 2 2489.

26 II

- $C_{26}H_{16}N_2$ [Acenaphthen-4.5]-[phenanthren-9.10]-azin, B., E., A. 3 2858.
 Bis-[diphenylen-2.2'-methylen]-hydrazin (Fluorenon-ketazin), B. aus Fluorenon-hydrazon, E., Einw. von Hydrazin 2 2207.
 $C_{26}H_{20}N_2$ *N,N'*-Bis-[diphenyl-methylen]-hydrazin (Benzophenon-ketazin), Überf. in Diphenyl-methan 2 2211.
 $C_{26}H_{20}Cl_2$ $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- α, β -dichlor-äthan, B. aus Diphenyl-dichlor-methan + Zink, E. 2 1644.
 $C_{26}H_{22}O$ α, α -Bis-diphenyl-4-äthylalkohol, B. aus d. Na-Verb. d. Bis-diphenyl-ketons 1 1184.
 Bis-[diphenyl-methyl]-äther (Benzhydryläther), B. aus Diphenyl-chlor-methan + $NaHSO_3$, E., A. 1 201.
 $C_{26}H_{22}O_2$ $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- α, β -dioxy-äthan (Benzpinakon), Einw. von Natrium 1 1184; photochem. B. aus Benzophenon 2 1288, 1557, 1561.
 $C_{26}H_{22}S_2$ Bis-benzylthio-4.4'-diphenyl, Einw. von Chlor 1 770.
 $C_{26}H_{28}O_8$ [Methylendioxy-3.4-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A., Mol.-Gew., Bromier. 2 1479.
 $C_{26}H_{28}O_{19}$ Pentaoxy-3.4.3'.4'.5'-[diphenylmethylolid]-carbonsäure-6-diglykosid (Luteosäure-diglykosid, Ellagen-gerbsäure), Fällbark. dch. Gelatine 1 838.

C₂₆H₃₀O₈ [Oxy-4-methoxy-3-phenyl]-bis-[trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl]-methan, B., E., A., Bromier. 2 1478.

C₂₆H₃₆O₁₈ Heptaacetyl-maltose, Darst. 2 1902.

26 III

C₂₆H₁₆O₄N₂ Bis-[naphthochinon-1'.4'-yl-2'-amino]-benzol-1.4, B., E., A., Oxydat. 2 1653.

C₂₆H₁₉O₂N Diphenyl-1.2-[*p*-oxy-phenyl]-1-oxo-3-[*i*-indol-dihydrid-1.3], B., E., A. 2 1954.

C₂₆H₂₀O₂N₂ (*N*)-Phenyl-12-äthoxy-3-[pheno-acenaphthen-1.2-azoniumhydroxyd]. — Niträt, B., E., A. 1 855.

C₂₆H₂₀O₃N₂ [Diphenylamino-ameisensäure]-anhydrid, B., E., A., Spalt. mit NH₃ 2 1585, 1592.

C₂₆H₂₀NCl *N*-[β, β, β -Triphenyl- α -chlor-äthyliden]-anilin (Triphenyl-acetanilid-imidechlorid), B., E., A. 2 1647.

C₂₆H₂₁ON [Diphenyl-methyl]-4-benzol-[carbonsäure-1-anilid]. B., E., A. 2 1629.

C₂₆H₂₁O₂N [Diphenyl-oxy-methyl]-4-benzol-[carbonsäure-1-anilid], B., E., A. 2 1627.

C₂₆H₂₂ON₂ [Diphenyl-anilino-essigsäure]-anilid, B. aus Benzilid. E. 1 544.

C₂₆H₂₂ON₄ [Acetyl-amino]-2-anilino-5-benzochinon-1.4-bis-phenylimid-1.4, B., E., A. 3 3084.

C₂₆H₂₂O₂N₄ *p*-Phenylendiamin-Deriv. d. Methyl-1-oxy-2-indol-aldehyds-3, B., E. 3 3104.

C₂₆H₂₂O₃N₂ [(Dimethyl-3'.3''-acetyl-amino-4''-diphenyl-4')-amino]-2-naphthochinon-1.4, B., E., A. 2 1654.

C₂₆H₂₃O₄N₄ Bis-*p*-toluolazo-2.2'-tetraoxy-3.5.3'.5'-diphenyl, B., E., A. 2 2684.

C₂₆H₂₂O₇N₂ [Carboxy-2'-dimethoxy-3'.4'-benzal]-1-[*o*-nitro-benzoyl]-2-[*i*-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4]. — Methyl ester, B., E., A., Überf. in eine Base C₁₉H₁₇O₃N 2 2038, 2041.

C₂₆H₂₃O₃N Äthyl-1-benzoyl 1-[benzoyl-methylen]-2-[dihydro-1.2-chinoliniumhydroxyd]. — Jodid, B., E., A., Spalt. 2 1421.

C₂₆H₂₁ON₂ Phenyl-1-[δ -phenyl- α, γ -butadienyl]-3-[*p*-methoxy-phenyl]-4-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A., Oxydat. 2 2699.

C₂₆H₂₆O₂N₂ Bis-[methyl-8'-tetrahydro-1'.2'.3'.4'-chinolino-1']-2.5-benzochinon-1.4, B., E., A. 3 3618.

C₂₆H₃₀O₂N₄ Di-[*tert*-butyl-3-phenyl-1-oxo-5-dihydro-4.5-pyrazol-1-yl-4], B., E., A. 2 2074.

C₂₆H₃₁ON Äthyl-1-diphenyl-2.6-benzyl-1-piperidiniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 488.

C₂₆H₃₂O₆N₂ »Acetyl-[methyl-brucin]«, B., E., A. 3 3048.

C₂₆H₃₅O₁₇Br β -Aceto-brom-maltose, B. aus Octaacetyl-maltose (Fischer, Armstrong), vgl. dazu 2 1902.

C₂₆H₃₆O₂N₂ α, μ -[Benzoyl-amino]-*n*-dodekan (*N, N'*-Dibenzoyl-dodekamethylendiamin), Darst., E., Einw. von PCl₅ 2 1474.

- $C_{26}H_{38}O_2N_2$ *o*-Xylylen-*m*-xylylen-dipiperidiniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 486.
o-Xylylen-*p*-xylylen-dipiperidiniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 486.
m-Xylylen-*p*-xylylen-dipiperidiniumhydroxyd No. I, B., E., A. von Salzen 1 484.
m-Xylylen-*p*-xylylen-dipiperidiniumhydroxyd No. II, B., E., A. von Salzen 1 484.
 Di-*p*-xylylen-dipiperidiniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 486.

C_{27} -Gruppe.

- $C_{27}H_{46}$ Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{46}$, B. aus α -Cholestylchlorid + $Mg(OCH_3)_2$, E., A. 3 2851.

27 II

- $C_{27}H_{18}O_4$ Phenyl-3-[*p*-benzoyloxy-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. 2 1953.
 $C_{27}H_{20}O_3$ Phenyl-3-[*p*-benzoyloxy-phenyl]-3-phthalid, B., E., A. 2 1954.
 $C_{27}H_{22}O$ Bis-[diphenyl-methyl]-keton, B., E., A. 1 523, 531.
 $C_{27}H_{22}O_3$ Verb. $C_{27}H_{22}O_3$, Erkenn. d. Verb. $C_{41}H_{34}O_6$ aus Benzophenon + Benzaldehyd als —; E., A. 2 1561.
 $C_{27}H_{22}O_5$ Polyzimtsäure-anhydrid (Triphenyl-3.5.6-*cyclo*-hexan-tricarbonsäure-1.2.4-anhydrid-1.2) (?), B., E., A. 1 818.
 $C_{27}H_{24}O_3$ *trimol*. Zimtaldehyd, B., E., A. 2 1560.
 $C_{27}H_{24}O_6$ Polyzimtsäure (Triphenyl-3.5.6-*cyclo*-hexan-tricarbonsäure-1.2.4) (?), B., E., A. von Estern u. Anhydriden 1 841.
 $C_{27}H_{30}O_8$ Essigsäure-{{[bis-(trimethoxy-2'.4'.5'-phenyl)-methyl-2]-phenyl}-ester (Acetyloxy-2-hexamethoxy-2'.4'.5'.2''.4''.6''-triphenylmethan)}, B., E., A. 2 1478.
 $C_{27}H_{44}O$ Cholestenon, Darst.; Redukt. d. Oxims 3 3056 Anm.
 $C_{27}H_{45}Cl$ Cholesterylechlorid, Rk. mit $Mg(OR)_2$; Darst. 2 2848; Rk. mit NH_3 3 3051.
 $C_{27}H_{46}O$ Cholesterin, Darst. von —-äthern aus Cholesterylechlorid u. Magnesiumalkylaten; Einw. von $SOCl_2$ 3 2847; XIII. Cholesterylamin; Rk. mit Harnstoff u. Rückbild. aus d. Urethan; Darst. von Cholestenon aus — 3 3051, 3056 Anm.
 $C_{27}H_{47}N$ Cholesterylamin, Chem. Natur d. »—« (von Löbisch); Darst., E., A. d. wirkl. — aus Cholesterylechlorid + NH_3 ; Salze, Acylderivv.; B. stereoisom. — aus Cholestenon-oxim 3 3051.
 $C_{27}H_{47}Cl$ α Cholestylchlorid, Einw. von $Mg(OCH_3)_2$ 3 2851.
 $C_{27}H_{48}O$ α -Cholestanol, Verss. zur Darst. d. Methyläthers 3 2851.

27 III

- $C_{27}H_{20}O_3N_2$ Diphenylketon-bis-[carbonsäure-anilid]-4.4', B., E., A. 2 1633.
 $C_{27}H_{21}ON$ [α, α, β -Triphenyl- β -anilino-propionsäure]-lactam, B., E., Spalt. 1 525, 532.

- C₂₇H₂₂O₉N₂** [Carboxy-2'-dimethoxy-3'.4'-benzal]-1-[o-nitro-benzoyl]-3-[methylen-dioxy]-6.7-[i-chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4].
— Methylester, B., E., A., Überf. in Oxy-berberin 2 2039, 2043.
- C₂₇H₂₁O₃N₂** Bis-[benzoyl-amino]-5.7-oxy-9-[fluoren-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A. 2 2494.
- C₂₇H₂₀O₁₁N** d-[Tetraacetyl-glykose]-[(N-phenyl-carbazoxy)-2-phenyl]-äther ([Tetraacetyl-helicin]-[N-phenyl-oxim]), B., E., A. 1 766.
- C₂₇H₄₂O₂N₂** Diphenylmethan-bis-[methyl-allyl-n-propyl-ammoniumhydroxyd]-4.4', B., E., A. von Salzen u. Verss. zur Spalt. in d. opt. Komponent. 1 1069.
- C₂₇H₄₅ON** Cholestenon-oxim, Redukt. 3 3056.

27 IV

- C₂₇H₂₇O₂N₂Br** [δ -Phenyl- α,γ -butadienyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-[keton-phenylhydrazon], B., E., A. 2 2700.
- C₂₇H₂₇O₂N₂Br₃** [δ -Phenyl- α,β -dibrom- γ -butenyl]-[β -(methoxy-4-phenyl)- β -methoxy- α -brom-äthyl]-[keton-phenylhydrazon], B., E., A. 2 2700.

C₂₈ - Gruppe.

- C₂₈H₁₄O₄** Dioxy-4.4'-ms-benzdianthron, B., E., A., Dibenzoylderiv. 1 1093, 1100.
Di-anthrachinonyl-2.2', Bildt., E., A., Nitrier. 1 1076, 1088.
- C₂₈H₁₄O₆** Tetraoxy-2.4.2'.4'-ms-benzdianthron, B., E. 1 1093, 1103.
Dioxy-4.4'-dianthrachinonyl-2.2', B., E., A., Überf. in Dioxy-4.4'-ms-benzdianthron 1 1002, 1190.
- C₂₈H₁₄O₈** Tetraoxy-2.4.2'.4'-dianthrachinonyl-1.1', B., E., A., Überf. in Tetraoxy-ms-benzdianthron 1 1093, 1102.
- C₂₈H₁₆O₅** [Anthrachinonyl-2"-4'-benzoyl]-2-benzoesäure (Anthrachinonyl-2"-4'-diphenylketon-carbonsäure-2), B., E., A., Kondensat. zu Dianthrachinonyl-2.2' 1 1077, 1087.
- C₂₈H₁₆O₇** [(Oxy-4"-anthrachinonyl-2")-4'-oxy-2'-benzoyl]-2-benzoesäure (Phthaloyl-2'.3'-dioxy-4.4'-diphenyl-phthaloylsäure-3), B., E., A. 1 1092, 1099.
- C₂₈H₁₈O** Diphenyl-1.1-oxo-2-aceanthren, B., E., A. 1 856.
- C₂₈H₁₈O₆** Bis-[carboxy-2"-benzoyl]-4.4'-diphenyl (Diphenyl-4.4'-diphthaloylsäure), B., E., Einw. von H₂SO₄ 1 1076, 1086.
- C₂₈H₂₀O₂** Diphenyl-1.2-dioxy-1.2-aceanthren, B., E., A., Überf. in Diphenyl-1.1-aceanthrenon-2 1 855.
Tetraphenyl-1.1.3.3-dioxy-2.4-cyelo-butan, B. aus u. Depolymerisat. zu Diphenylketen; Überf. in Tetraphenyl-aceton u. Diphenyl-essigsäure, E., A., Mol.-Gew. 1 523, 530; B. aus Azibenzil 2 1622 Anm. 3.
- C₂₈H₂₀O₄** Tetraphenyl-2.2.6.6-dioxo-3.5-[dioxin-1.4-tetrahydrid-2.3.5.6] (Benzilid), Darst. aus u. Umwandl. in Benzilsäure, E., Spalt. in Benzophenon, Diphenylketen u. CO₂, Einw. von Anilin 1 543.
- C₂₈H₂₀O₁₀** [(o-Carboxy-phenyl)-9-oxy-9-tetrakis-acetyloxy-1.3.6.8-fluoren]-lacton, B., E., A. 2 2682.
- C₂₈H₂₂O₃** [Diphenyl-essigsäure]-anhydrid, Verh. beim Erhitz. 1 544 Anm. 1.

$C_{28}H_{22}N_4$ Bis-[diphenyl-methyl]-3.6-[tetrazin-1.2.4.5], B., E., A. 1 1123.

$C_{28}H_{22}N_4$ Bis-[diphenyl-methyl]-3.6-[tetrazin-1.2.4.5-dihydrid-1.2], B., E., A., Oxydat. 1 1133.

$C_{28}H_{28}O_6$ [*o*-Carboxy-phenyl]-9-oxy-9-tetraäthoxy-1.3.6.8-fluoren]-lacton. B., E., A. 2 2682.

$C_{28}H_{34}O_9$ Tris-[trimethoxy-2.4.5-phenyl]-methan. B. aus Trimethoxy-2.4.5-benzol u. Asarylaldehyd, E., A. 2 1479.

$C_{38}H_{38}O_{19}$ Octaacetyl-maltose, Einw. von HBr 2 1902.

$C_{28}H_{48}O$ Methyl-cholesteryl-äther, B., E., A. 3 2849.

28 III

$C_{28}H_{12}O_2N_2$ Flavanthren, Redukt. deh. Cellulose u. Oxy-cellulose 2 1313; Verh. von *leuko*--- zur Faser 2 1651.

$C_{28}H_{12}O_4N_2$ [Anthrachinon-azin-3.4], Redukt. deh. Cellulose 2 1314; Abbau zum α,β -Dioxy-[pyrazino-3.4-anthrachinon]; B. aus *N,N'*-Dibenzoyl-indanthren; Einw. von NaOCH₃ 2 1728.

$C_{28}H_{12}O_4S_2$ [Anthrachinon-bis-thioxanthon-2:1,6:5], B., E., A. 3 3130.

[Anthrachinon-bis-thioxanthon-2:1,7:8], B., E., A. 3 3131.

linear. Bis-phthaloyl-2:3,6:7-thianthren, B., E., A. 2 1234, 1239.

$C_{28}H_{12}O_8N_2$ Dinitro-?-dianthrachinonyl-2.2', B., E., A., Redukt. 1 1090.

$C_{28}H_{13}O_4N$ *linear*. [Bis-phthaloyl-2:3,6:7-carbazol], B., E., A. 2 1252.

$C_{28}H_{14}O_4N_2$ Indanthren. Bezeichn. als *trans-bisangular*. Diphthaloyl-1:2,5:6-[phenazin-dihydrid-9.10] 2 1211; Abbau zum α,β -Dioxy-pyrazino-anthrachinon; Verh. geg. Benzoylchlorid, Na-Alkoholat u. Diazomethan; B. aus d. Dibenzoylderiv. d. —, sowie aus d. NaOCH₃-Addit.-Prodd. d. — u. Anthrachinon-azins 2 1727.

$C_{28}H_{16}O_4N_2$ Diamino-?-dianthrachinonyl-2.2', B., E., A. 1 1090.

$C_{28}H_{16}O_6S_2$ [Anthrachinonyl-1".5"-thio]-bis-2.2'-benzoesäure, B., E., A., Überf. in [Anthrachinon-bis-thioxanthon-2:1,6:5] 3 3130.

[Anthrachinonyl-1".8"-thio]-bis-2.2'-benzoesäure, B., E., A., Überf. in [Anthrachinon-bis-thioxanthon-2:1,7:8] 3 3131.

Bis-[carboxy-2'-benzoyl]-2.6-thianthren (Thianthren-bis-phthaloylsäure-2.6), B., E., A., Einw. von H₂SO₄ u. ZnCl₂ 2 1237.

$C_{28}H_{17}O_6N$ Bis-[carboxy-2'-benzoyl]-3.6-carbazol (Carbazol-bis-phthaloylsäure-3.6), B., E., A., Einw. von H₂SO₄ 2 1250.

$C_{28}H_{18}O_2S$ Bis-[oxy-10-phenanthryl-9]-sulfid, B., E., A., Dibenzoylderiv. 3 3246, 3253.

$C_{28}H_{20}ON_2$ Bis-[diphenyl-methylen]-2.5-[furodiazol-1.3.4], B., E., A., Addit. von Cl₂, Br₂ u. HCl 1 1132.

$C_{28}H_{20}O_2N_2$ Bis-[phenyl-benzoyl-methylen]-hydrazin (Benzilketazin), B. aus Benzil-hydrazon, E., A. 2 2206.

Verb. $C_{28}H_{20}O_2N_2$, B. aus Diphenylketen u. Azibenzil, E., A. 2 1622.

$C_{28}H_{20}O_3Cl_2$ [Diphenyl-chlor-essigsäure]-anhydrid, Verh. beim Erhitzen. 1 544 Anm. 1.

$C_{28}H_{20}N_2Cl_2$ *N,N'*-Bis-[β,β -diphenyl- α -chlor-vinyl]-diimid (α -Azo- β,β -diphenyl- α -chlor-äthylen), B., E., A., Addit. von Cl₂, Br₂ u. HCl 1 1130.

- $C_{28}H_{30}N_2Cl_4$ N,N' -Bis- $[\beta,\beta$ -diphenyl- α,β -dichlor-äthyliden]-hydrazin, (Bis-diphenylethloracet-hydrazidchlorid), B., E., A., Einw. von Hg 1 1130.
- $C_{28}H_{21}N_2Cl_3$ N - $[\beta,\beta$ -Diphenyl- α -chlor-äthyliden]- N' - $[\beta,\beta$ -diphenyl- α,β -dichlor-äthyliden]-hydrazin, B., E. 1 1131.
- $C_{28}H_{22}ON_2$ Bis-[diphenyl-methyl]-2.5-[furodiazol-1.3.4], B., E., A., Einw. von PCl_5 u. Brom 1 1131.
- $C_{28}H_{22}N_2Cl_2$ N,N' -Bis- $[\beta,\beta$ -diphenyl- α -chlor-äthyliden]-hydrazin (Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid), B., E., A., Einw. von PCl_5 , Anilin u. Hydrazin 1 1129.
- $C_{28}H_{24}O_2N_2$ N,N' -Bis-[diphenyl-acetyl]-hydrazin (*sek.* Diphenyl-essigsäure-hydrazid), B., E., A., Einw. von PCl_5 u. $POCl_3$ 1 1129.
- $C_{28}H_{28}O_4N_4$ Base $C_{28}H_{28}O_4N_4$, B. aus Succinyl-acetessigester-hydrat u. Phenylhydrazin, E., A., Mol.-Gew. 2 2425.
- $C_{28}H_{17}O_2N$ [Amino-ameisensäure]-cholesterylester (Cholesterylurethan), B., E., A., Verseif. 3 3053.

28 IV

- $C_{28}H_{11}O_4N_2Cl_3$ Chlor-anthrachinonazin-dichlorid, B., E. 2 1735.
- $C_{28}H_{13}O_4NS$ linear. [Bis-phthaloyl-2.3,6.7-thiodiphenylamin], B., E., A. 2 1244.
- $C_{28}H_{14}O_7N_2S$ Indanthren-sulfonsäure, B. d. *leuko*-Verb. u. Verb. ders. zur Faser 2 1652.
- $C_{28}H_{17}O_6NS$ Bis-[carboxy-2'-benzoyl]-2.7-phenthiazin (Thiodiphenylamin-*bis*-phthaloylsäure-2.7), B., E., A., Einw. von H_2SO_4 2 1243.
- $C_{28}H_{20}ON_2Cl_2$ Bis-[diphenyl-chlor-methyl]-2.5-[furodiazol-1.3.4], B., E., A., Einw. von Hg 1 1131.
- $C_{28}H_{20}ON_2Br_2$ Bis-[diphenyl-brom-methyl]-2.5-[furodiazol-1.3.4], B., E., A. 1 1132.
- $C_{28}H_{20}O_2N_6S_2$ Bis-[diphenyl-1.4-oxo-5-dihydro-1.5-triazol-1.2.4-yl-3]-disulfid, B., E. 1 581.
- $C_{28}H_{20}O_4Br_2S_2$ Bis-[methyl-3-(benzoyl-oxy)-6-brom-5-phenyl]-disulfid, B., E., A. 1 420.
- $C_{28}H_{20}N_2Cl_2Br_2$ N,N' -Bis- $[\beta,\beta$ -diphenyl- α -chlor- β -brom-äthyliden]-hydrazin (Bis-diphenylbromacet-hydrazidchlorid), B., E. 1 1130.
- $C_{28}H_{21}ON_2Cl$ [Diphenyl-methyl]-2-[diphenyl-chlor-methyl]-5-[furodiazol-1.3.4], B., E. 1 1132.
- $C_{28}H_{22}ON_2S_2$ Phenanthrenchinon-[(methylthio-4'-anilino)-4-methylthio-3-phenyl]-imid, B., E., A. 1 624.

C₂₉-Gruppe.

- $C_{29}H_{26}O_5$ Polyzimtsäure-anhydrid-äthylester (Triphenyl-3.5.6-cyclo-hexan-tricarbonsäure-1.2.4-anhydrid-1.2-äthylester-4) (?), B., E., A. 1 849.
- $C_{29}H_{32}O_{10}$ Bis-[trimethoxy-2.4.5-phenyl]-[bis-acetyloxy-3'.4'-phenyl]-methan, B., E., A. 2 1480.
- $C_{29}H_{50}O$ Äthyl-cholesteryl-äther, B., E., A. 3 2849.

29 III

$C_{20}H_{30}N_4S_5$ *N,N'*-Bis-[(methylthio-4'-anilino)-4-methylthio-3-phenyl]-thioharnstoff, B. E., A. 1 625.

$C_{29}H_{49}ON$ Essigsäure-[cholesteryl-amid] No. I, B., E., A. 3 3055.

Essigsäure-[cholesteryl-amid] No. II, B., E., A. 3 3057.

Essigsäure-[cholesteryl-amid] No. III, B., E., A. 3 3058.

29 IV

$C_{29}H_{15}O_4NS$ linear. Methyl-10-bis-phthaloyl-2,3,6,7-thiodiphenylamin, B., E., A. 2 1246.

$C_{29}H_{17}O_5NS$ linear. Methyl-10'-phthaloyl-6,7-thiodipenylamin-phthaloylsäure-2, B., E., A. 2 1245.

$C_{29}H_{18}O_3N_2Cl_2$ [(Dichlor-3',3''-benzoylamino-4'-diphenyl-4'')-amino]-2-naphthochinon-1,4, B., E., A. 2 1655.

$C_{29}H_{19}O_6NS$ (N)-Methyl-10-bis-[carboxy-2'-benzoyl]-2,7-thiodiphenylamin (Methyl-10-thiodiphenylamin-bis-phthaloylsäure-2,7), B., E., A., Einw. von H_2SO_4 2 1245.

C₃₀-Gruppe.

$C_{30}H_{14}O_2$ Pyranthron (Indanthren-Goldorange), Reduzier. Wirk. d. Cellulose auf — 2 1314; kolloidchem. u. andere Beobachtungg. an d. —-Küpe; Redukt. 2 1448; Beziffer. 2 1664.

$C_{30}H_{16}O_2$ [Pyranthron-dihydrid], B. in d. Pyranthron-Küpe, E. 2 1452. Violanthron, Beziffer. 2 1664; B. aus »i-Chrysofluoren« u. Benzanthron 2 1674.

$C_{30}H_{18}O_2$ [Pyranthron-tetrahydrid], B. in d. Pyranthron-Hydrosulfat-Küpe; E., A. d. Dibenzoylderiv., Oxydat. 2 1449.

$C_{30}H_{18}O_4$ Dimethyl-3,3'-dianthrachinonyl-2,2', B., E., A. 1 1098.

Phthalid-Derivat $C_{30}H_{18}O_4$, B. aus Dimethyl-2,2'-diphenyl-diphthaloylsäure-5,5', E., Konstitut. 1 1094, 1098.

$C_{30}H_{22}O_6$ Dimethyl-2,2'-di-[o-carboxy-benzoyl]-5,5'-diphenyl (Dimethyl-2,2'-diphenyl-diphthaloylsäure-5,5'), B., E., A., Überf. in Dimethyl-3,3'-dianthrachinonyl-2,2' 1 1097.

$C_{30}H_{24}N_4$ Bis-anilino-2,5-benzochinon-1,4-bis-[phenyl-imid]-1,4 (Azophenin), B. aus Amino-2-anilino 5-benzochinon-1,4-bis-phenylimid-1,4 (Börnsteins »Amino-2-benzochinon-1,4-bis-phenylimid-1,4«) 3 3084.

$C_{30}H_{28}O_4$ Tetrakis-[methoxy-4-phenyl]-äthylen, B., E. 2 1645; B. aus Bis-[methoxy-4-phenyl]-diazomethan 2 2210.

$C_{30}H_{52}O$ n-Propyl-cholesteryl-äther, B., E., A. 3 2850.

30 III

$C_{30}H_{16}O_4S_2$ trans-bisangular. Dimethyl-2,6-bis-phthaloyl-3,4,7,8-thianthren, B., E., A. 2 1235, 1240.

$C_{30}H_{20}O_6N_2$ Dioxy-9,9'-dimethoxy-9,9'-[anthron-10-azin-3,4], B., E., A. d. Na₂-Salz., Spalt. 2 1736.

$C_{30}H_{20}O_6S_2$ Dimethyl-2,6-bis-[carboxy-2'-benzoyl]-3,7-thianthren (Dimethyl-2,6-thianthren-bis-phthaloylsäure-3,7), B., E., Einw. von H_2SO_4 2 1235, 1240.

- $C_{30}H_{22}O_2N_2$ (*N*)-Phenyl-14-äthoxy-3-[pheno-aceanthren-1',2'-azoniumhydroxyd], B., E., A. von Salzen 1 854.
- $C_{30}H_{22}O_2N_4$ Benzidin-Deriv. d. Oxy-2-indol-aldehyds-3, B., E. 3 3102.
- $C_{30}H_{22}O_4N_4$ Verb. $C_{30}H_{22}O_4N_4$, B. aus Indigrot-[*p*-dimethylamino-anil]-2, E., A. 1 355.
- $C_{30}H_{22}O_6N_2$ Dioxy-9,9'-dimethoxy-9,9'-[anthron-10-azin-3,4-*N,N'*-dihydrid], B., E., A. d. Na₂-Salz. 2 1735.
- $C_{30}H_{24}N_6S_4$ [Phenyl-4-*p*-tolyl-1-thion-5-(dihydro-1,5-triazol-1,2,4-yl)-3]-disulfid, B. aus *p*-Tolyl-3-phenylimino-2-mercapto-5-[thio-diazol-1,3,4-dihydrid-2,3], E. 2 1575 Anm.
- $C_{30}H_{26}O_4N_2$ Benzoesäure-[*n*-propyl-4-bis-(benzoyl-amino)-2,6-phenyl]-ester, B., E., A. 2 2133.
- $C_{30}H_{28}O_4N_2$ Bis-[bis-(methoxy-4-phenyl)-methylen]-hydrazin ([Dimethoxy-4,4'-benzophenon]-ketazin), B., E., A., Einw. von Hydrazin 2 2209.
- $C_{30}H_{30}O_2N_4$ Bis-[äthoxy-4-benzoyl]-bis-phenylhydrazon (Phenetil-phenylosazon), B., E. 2 2465.
- $C_{30}H_{37}O_2N$ Base $C_{30}H_{37}O_2N$, B. aus u. Umwandl. in α -Amino-*i*-butyrophenon, E., A. 3 3091.
- $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$ Chitin, Vork. im Ablauf-Sirup ein. Zuckerfabrik; Spalt. 3 3716.

C₃₁-Gruppe.

- $C_{31}H_{22}$ Tri-[naphthyl-1]-methan, B., E., A. 1 1105.

31 II

- $C_{31}H_{22}O$ Tri-[naphthyl-1]-carbinol, Redukt. 1 1105.
- $C_{31}H_{22}S_3$ Tri-[naphthyl-1-thio]-methan (Trithio-orthoameisensäure-tri- α -naphthylester), B., E., A. 3 3240.
- $C_{31}H_{26}O_7$ β -[Oxy-2-phenyl]- α,γ -bis-[diäthoxy-2',4'-benzoyl]-propan ([Oxy-2-benzal]-bis-[diäthoxy-2',4'-acetophenon]), B., E., A. 3 3219.

C₃₂-Gruppe.

- $C_{32}H_{16}O_4$ Verb. $C_{32}H_{16}O_4$, B. aus [Cumaranyl-3']-2-oxo-3-cumaran u. Oxo-3-dicumaranylen-2,3', sowie aus Acetyloxy-3-dicumaronyl-2,3', E., A., Konstitut. 1 115, 119.
- $C_{32}H_{18}N_2$ [Bis-indochinolin-2,3,2',3'-ylen-3,3'], B. aus d. Indochinolin-2,3,2',3'-carbonsäure-6 2 2589.
- $C_{32}H_{20}O_9$ Bis-[dioxy-3',5'-phenyl]-3,6-dioxy-1,8-fluoran, Geschichtl.; Darst., E., A., Hexabenzoyl- u. Hexaäthyl-Deriv. 2 2680, 2683.
- $C_{32}H_{22}O_2$ Bis-[diphenyl-4']-3,3-phthalid, B., E., A. 1 1084.
- $C_{32}H_{22}O_6$ Bis-[dioxy-4',4''-diphenyl-3']-3,3-phthalid, B. aus Dioxy-4,4'-diphenyl, E., A., Konstitut. 1 1095, 1101.
- $C_{32}H_{26}O_9$ Verb. $C_{32}H_{26}O_9$ (?), B. aus Mandelsäure, E., A., Einw. von NH₃ 3 3486.

32 III

$C_{22}H_{22}O_2N_4$ Bis-[oxy-2''-naphthalin-azo-1'']-4,4'-diphenyl. Thermochem. üb. B. aus diazotiert. Benzidin u. Na- β -Naphtholat 2 2441.

$C_{32}H_{26}O_2N_4$ Benzidin-Deriv. d. Methyl-1-oxy-2-indol-aldehyds-B., B., E., A. 3 3104.

32 IV

$C_{32}H_{33}O_4BrS_4$ Verb. $C_{32}H_{33}O_4BrS_4$ (?), B. aus Methyl-[methyl-8-oxy-4-brom-5-phenyl]-sulfid, B., A., Konstitut. 1 191.

$C_{32}H_{36}O_8N_6S_5$ Sulfonsäure $C_{32}H_{36}O_8N_6S_5$, B. aus Methylenblau + SO_2 , E., A., Oxydat., Einw. von Acetanhydrid 3 3174.

C₃₃-Gruppe.

$C_{33}H_{24}O_3N_2$ [Oxy-2-naphthyl-1]-bis-[(oxy-2'-naphthyl-1'-methylen)-amino]-methan (Oxy-2-hydronaphthamid), B., E., A. 2 2096.

$C_{33}H_{25}ON$ [$\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl- β -anilino-propionsäure]- β -lactam, B., E., A. 1 373; Zers. 1 525, 532.

$C_{33}H_{42}O_3N_2$ Diphenylmethan-bis-[methyl-äthyl-benzyl-ammoniumhydroxyd]-4,4', B., E., A. von Salzen u. Verss. zur Spalt. ders. in d. opt. Komponentt. 1 1067.

C₃₄-Gruppe.

$C_{34}H_{26}$ Bis-[dihydro-benzanthryl-1,9] (?), B., E. 2 1668 Anm.

34 II

$C_{34}H_{27}N_3$ Phenyl-1-bis-[diphenyl-methyl]-2,5-triazol-1,3,4, B., E., A., Chlorier. 1 1132.

$C_{34}H_{28}O_2$ dimol. Phenyl-[δ -phenyl- α,γ -butadienyl]-keton (dimol. Cinnamyliden-acetophenon), B., E., A., Mol.-Gew., photochem. Verh., Überf. in *z*-Cinnamyliden-acetophenon 1 870; spektrochem. Verh. 1 962.

$C_{34}H_{40}N_4$ *N,N'*-Bis-[(dimethylamino-4-phenyl)-methylen]-hydrazin (Ketazin d. Michlerschen Ketons), B. aus d. Hydrazon, E., Einw. von Hydrazin 2 2211.

$C_{34}H_{52}O$ Benzyl-cholesteryl-äther, Darst., E., A. 3 2850.

34 III

$C_{34}H_{25}N_3Cl_2$ Phenyl-1-bis-[diphenyl-chlor-methyl]-2,5-triazol-1,3,4, B., E., A. 1 1133.

$C_{34}H_{26}O_4N_4$ Bis-[oxy-2''-naphthalin-azo-1'']-4,4'-dimethoxy-3,3'-diphenyl, Thermochem. üb. B. aus diazotiert. Anisidin u. Na- β -Naphtholat 2 2442.

$C_{34}H_{31}O_6N_3$ Methenyl-8-tris-[methyl-2-(chinolin-dihydrid-1,2)-carbonsäure-4] (Hydro-glaukoninsäure), Chem. Natur d. »Dihydro-chinaldins« aus — 2 2106.

$C_{34}H_{32}N_4S$ Bis-[*p*-tolyl-amino]-2,5-benzochinon-1,4-[*p*-tolyl-imid]-1-[methylthio-4'-phenylimid]-4, B., E., A. 1 618, 622.

$C_{34}H_{38}O_6N_4$ Hämatoporphyrin, Eigg. d. Hämapyrrols aus — 3 3314.

$C_{34}H_{38}O_{13}N_4$ Verb. $C_{34}H_{38}O_{13}N_4$ (aus Morphin-*N*-oxyd) (von Freund u. Speyer), Konstitut. 1 108.

$C_{34}H_{47}O_{11}N$ Aconitin, Capillaranalyt. Bestimm. 1 560.

$C_{31}H_{51}ON$ Benzoesäure-[cholesteryl-amid] No. I, B., E., A. 3 3056.
Benzoesäure-[cholesteryl-amid] No. II, B., E., A. 3 3056.

34 V

$C_{34}H_{32}O_4N_4ClFe$ Hämin, Darst. von Hämopyrrol aus — 3 3313.

C₃₅-Gruppe.

$C_{35}H_{30}ON_2$ [$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- β -(dimethylamino-4-anilino)-propionsäure]- β -lactam, B., E., A., Spalt. 1 369; Zers. 1 533.

C₃₆-Gruppe.

$C_{36}H_{24}O_4$ Verb. $C_{36}H_{24}O_4$, B. aus Dimethyl-6.6'-oxo-3-dicumaranylen-2.3' bzw. Dimethyl-6.6'-acetyloxy-3-dicumaronyl-2.3', E., A., Konstitut. 1 121.

$C_{36}H_{30}Si_2$ Hexaphenyl-[silico-athan], B., E., A. 1 1178.

36 III

$C_{36}H_{10}O_2N_2$ α, α -Diphenyl- α, α -bis-[benzoyl-amino]-*n*-decan, B., E., A. 3 3186.

$C_{36}H_{44}O_9N_2$ Anhydro-bis-kodeininumdihydroxyd (*»bimol. Kodein-oxyd«*), B., E., A., Mol.-Gew., Einw. von HCl 1 105.

36 IV

$C_{36}H_{17}O_4NS$ Bis-phthaloyl-?-[thio- β -naphthylamin], B., E. 2 1247.

$C_{26}H_{39}O_{11}N_6S_5$ Verb. $C_{36}H_{39}O_{11}N_6S_5$ (?), B. aus d. Einw.-Prod. von SO_2 auf Methylenblau, E., A. 3 3175.

C₃₇-Gruppe.

$C_{37}H_{28}O_4$ β -Phenyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetrabenzoyl-propan (Benzal-bis-[dibenzoyl-methan]), B., E., A., Spalt. 1 974.

37 III

$C_{37}H_{37}O_6N_3$ Methenyl-8-tris-[dimethyl-2.6-(chinolin-dihydrid-1.2)-carbonsäure-4] (*p*-Methyl-hydroglaukoninsäure), Chem. Natur d. »Dihydro-*p*-methyl-chinaldins« aus — 2 2106.

C₃₈-Gruppe.

$C_{38}H_{30}O_2$ Triphenylmethyl-peroxyd, Verss. üb. B. d. Radikals $(C_6H_5)_3C.O$ - bzw. Spalt. in Triphenylmethyl + O_2 ; B. von Triphenyl-carbinol, Diphenyl-phenoxy-methyl, *symm.* Tetraphenyl-diphenoxy-athan u. [Phenyl-phenoxy-methyl]-1-[diphenyl-phenoxy-methyl]-4-benzol 2 2550.

$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- α, β -diphenoxy-athan (*O, O'*-Diphenyl-benz-pinakon), Umwandl. d. Triphenylmethyl-peroxyds in —; B. aus u. Dissoziat. zu Diphenyl-phenoxy-methyl; E., A., Mol.-Gew. 2 2551.

[Phenyl-phenoxy-methyl]-1-[diphenyl-phenoxy-methyl]-4-benzol, B., E. A. 2 2553.

38 III

$C_{38}H_{30}ON$ Verb. $C_{38}H_{30}ON$, B. aus Triphenylmethyl u. NO, E. I 1171.

$C_{38}H_{30}O_{11}N_2$ β -[Methoxy-2-phenyl]- α,β -bis-[methyl-2-(*p*-nitrobenzoyl-oxy)-4-phenyl]-propionsäure. — Methylester, B., E., A., Molgew. 3 3264.

$C_{38}H_{30}O_6N_2$ [Diphenyl-2.6-oxo-4-oxy-2-*cyclo*-hexan-carbonsäure-1[-azin, B., E., A. I 972.

C₃₉-Gruppe.

$C_{39}H_{33}N$ Tris-[diphenyl-methyl]-amin (Tribenzhydryl-amin), B., E., A. 3 3483.

C₄₀-Gruppe.

$C_{40}H_{82}$ Tetrakontan, B. bei d. Einw. von Mg auf Dekamethylenjodid 2 1927.

40 II

$C_{40}H_{26}O_2$ Diphenyl-2.2'-dioxo-9.9'-[dianthranyl-10.10'-tetrahydrid-9.10.9'.10'] (Diphenyl-2.2'-[di-10.10'-anthron-9.9']), B., E., A. I 1084.

$C_{40}H_{30}O_3$ [Triphenyl-essigsäure]-anhydrid, Verh. beim Erhitz. I 544 Anm. 1.

$C_{40}H_{30}O_6$ [Triphenylmethyl-peroxyd]-dicarbonsäure-4.4', B., E., A. d. Dichlorids u. Dimethylesters 2 1631.

40 III

$C_{40}H_{28}O_4Cl_2$ [Triphenylmethyl-peroxyd]-bis-[carbonsäure-4-chlorid], B., E., A. 2 1630.

C₄₁-Gruppe.

$C_{41}H_{31}O_6$ Verb. $C_{41}H_{34}O_6$ (aus Benzophenon + Benzaldehyd), Aufstell. d. Formel $C_{27}H_{22}O_3$ 2 1560.

C₄₂-Gruppe.

$C_{42}H_{22}O_6$ Bis-[benzoyl-oxy]-4.4'-*ms*-benzodianthron, B., E., A. I 1101.

$C_{42}H_{22}O_{24}$ Tetrakis-*O*-galloyl-ellagsäure, B., E., A., Fällbark. deh. Gelatine, Verseif., Acetylier. I 838.

42 III

$C_{42}H_{22}O_6N_2$ *N,N'*-Dibenzoyl-indanthron, B., E., A., Verseif. u. Umwandl. in Anthrachinon-azin; Einw. von Chlor 2 1733.

$C_{42}H_{26}O_4S$ Bis-[(benzoyl-oxy)-10-phenanthryl-9]-sulfid, B., E., A. 3 3255.

C₄₃-Gruppe.

$C_{43}H_{24}O_{12}$ [Bis-*m,p*-(benzoyl-oxy)-phenyl]-2-bis-[benzoyl-oxy]-3.7-[benzopyron-1.4-chinon-5.8] (*O*-Tetrabenzoyl-querceton), B., E., A. 3 3489.

C₄₄-Gruppe.

C₄₄H₄₄O₉ •Bis-[diäthoxy-3'5'-phenyl]-3.6-diäthoxy-1.8-fluoren, B., E., A. 2 2684.

C₄₅-Gruppe.

C₄₅H₃₆O₉ α, α -Diphenyl-*O*-tetrabenzoyl-*I*-arabit, B., E., A. 3 3549.

C₄₈-Gruppe.

C₄₈H₂₈O₁₀ [(*o*-Carboxy-phenyl)-9-oxy-9-tetrakis-(benzoyl-oxy)-1.3.6.8-fluoren]-lacton, B., E., A. 2 2682.

C₄₈H₃₄N₈ Vierfach-chinoid. Anilin-Schwarz (Oxydat.-Schwarz, Nigranilin, Pernigranilin nach Green), —. V. Konstitut. d. — u. sein. Zwischenprodd., Bemerkk. geg. Green u. Woodhead; Redukt. mit TiCl₃ u. Phenylhydrazin; Verh. d. Redukt.-Prodd. geg. Luft-Sauerstoff; Einw. von Essig- u. Ameisensäure 2 2162; — u. seine Zwischenkörper; B., E., Konstitut., Bestimm., Nomenklatur; Erwider. an Willstätter u. Cramer 2 2570, 2580.

Unvergrünlich. Anilin-Schwarz, B., Konstitut. 2 2572.

Pernigranilin, B., E., Konstitut., Verh. geg. Phenylhydrazin; Entgegn. an Willstätter u. Cramer 2 2572, 2580.

C₄₈H₃₆N₈ Dreifach-chinoid. Anilin-Schwarz (Nigranilin), B., E., Redukt. u. Oxydat., Einw. von TiCl₃ u. Phenylhydrazin; Bemerkk. geg. Green u. Woodhead 2 2162, 2166.

Nigranilin, B., E., Konstitut., Verh. geg. Phenylhydrazin; Erwider. an Willstätter u. Cramer 2 2571, 2580.

C₄₈H₃₈N₈ Zweifach-chinoid. Anilin-Schwarz (Emeraldin-Green), B., E., Redukt. u. Oxydat., Verh. geg. TiCl₃ u. Phenylhydrazin; Bemerkk. geg. Green u. Woodhead 2 2162, 2166.

Emeraldin, B., E., Konstitut., Verh. geg. Phenylhydrazin; Erwider. an Willstätter u. Cramer 2 2571, 2580.

C₄₈H₄₀N₈ Einfach-chinoid. Anilin-Schwarz (Proto-emeraldin), B., E., Redukt. u. Oxydat.; Verh. geg. TiCl₃ u. Phenylhydrazin, Bemerkk. geg. Green u. Woodhead 2 2162, 2166.

Proto-emeraldin, B., E., Konstitut., Verh. geg. Phenylhydrazin; Erwider. an Willstätter u. Cramer 2 2571, 2580.

C₄₈H₄₂N₈ Leuko-Anilinschwarz (Lenko-emeraldin), B. bei Einw. von Phenylhydrazin auf d. Redukt.-Prodd. d. Anilin-Schwarz mit TiCl₃ 2 2164, 2169; B., E., Konstitut.; Erwider. an Willstätter u. Cramer 2 2571, 2580.

48 III

C₄₈H₃₃ON₇ Hydrolysiert. (nachoxydiert.) vierfach-chinoid. Anilin-Schwarz, Chem. Natur (Bemerkk. geg. Green u. Woodhead), Bestimm. mit TiCl₃ u. Phenylhydrazin 2 2162, 2166; chem. Natur; Entgegn. an Willstätter u. Cramer 2 2572.

C₄₈H₃₅ON₇ Hydrolysiert. dreifach-chinoid. Anilin-Schwarz, Chem. Natur (Bemerkk. geg. Green u. Woodhead), Bestimm. mit TiCl₃ u. Phenylhydrazin 2 2162, 2166; chem. Natur, Entgegn. an Willstätter u. Cramer 2 2572.

C₅₀-Gruppe.

C₅₀H₃₀ Tetrakis-diphenyl-4-äthylen, B., E., A. 1 1181.

C₅₀H₃₈ $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis-diphenyl-4-äthan, B., E., A. 1 1180.

50 II

C₅₀H₃₈O₂ $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis-diphenyl-4- α,β -dioxy-äthan, Verss.
zur Darst. 1 1187 Ann.

C₅₄-Gruppe.

C₅₄H₂₂O₄₈ Tetrakis-[tris-*O*-carboxy-galloyl]-ellagsäure. — Dekamethylester, B., E., Verseif. 1 839.

C₅₆-Gruppe.

C₅₆H₂₆O₈N₄ [Anthrachinon-azhydrin-3,4], B. aus d. NaOCH₃-Addit.-
Prod. d. Anthrachinon-azins 2 1737.

C₇₄-Gruppe.

C₇₄H₄₄O₁₅ Bis-[di-(benzoyl-oxy)-3,5'-phenyl]-3,6-di-[benzoyl-oxy]-
1,8-fluoran, B., E., A. 2 2683.

Das Register ist bearbeitet von **R. Stelzner**.

1911.

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.*)

Katalog No. XXVII

Abteilung II: Lehrbücher und größere Werke.	}	<i>Zuwachs</i>
III: Kürzere Abhandlungen, Dissertationen etc.		im Jahre 1911.

II. Lehrbücher und grössere Werke.

Kat.-Nummer.

- 547. Abderhalden, E. Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden. 5. Band. I. Teil. Berlin und Wien 1911.
- 2042. Abderhalden, E. Biochemisches Handlexikon. Band II und V. Berlin 1911.
- 2056. Abegg, R., Auerbach, Fr., Luther, R. Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wäßrigen Elektrolyten. (Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Nr. 5). Halle 1911.
- 773. Angeli, A. Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Deutsch von W. Roth. Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. (Ahrens-Herz). Bd. XVII. Heft 9. Stuttgart.
- 2068. Autenrieth, W. Die Chemie des Harns. Tübingen 1911.
- 2050. Backer, H. J., De Nitraminen en hunne electrochemische reductie tot Hydrazinen. Leiden 1911.
- 1092. Bakhuis Roozeboom, H. W. Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 3 I. Braunschweig 1911.
- 2043. Biltz, H. Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. IV. Auflage. Leipzig 1911.
- 2017. Bolley, P. Handbuch der chemischen Technologie. Band 1—7. Braunschweig 1862—1872.
- 2071. Calvet, M. L. Alcools. Paris und Liège 1911.
- 2010. Carré, P. Hydrocarbures, Alcools et Ethers de la Série Grasse. Paris 1911.
- 2063. Classen, A. Theorie und Praxis der Maßanalyse. Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Leipzig 1912.
- 2065. Curie, P. Die Radioaktivität. Autorisierte deutsche Ausgabe von B. Finkelstein. 2 Bände. Leipzig 1912.
- 2049. Czapek, Fr. Über eine Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung der Plasmahaut von Pflanzenzellen. Jena 1911.
- 2070. Delahaye, H. Huiles Minérales. Paris und Liège 1911.
- 1820. Deutsches Arzneibuch. 5. Ausgabe. Berlin 1910.
- 2066. Dittrich, M. Chemische Experimentierübungen für Studierende und Lehrer, Heidelberg 1911.

*) Geschäftsordnung für die Bibliothek s. Seite 4094.

Kat.-Nummer.

773. Ehrlich, F. Über die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. (Ahrens-Herz). Bd. XVII. Heft 9. Stuttgart.
2030. Elsner, L. Die chemisch-technischen Mitteilungen der Jahre 1846—1848. Berlin 1849.
2051. Emich, F. Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden 1911.
2001. Errera, L. Recueil d'Oeuvres. Physiologie Générale, Philosophie. Brüssel, Berlin, London, Paris, Mailand 1910.
2001. Fischer, Ferd. Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung. Leipzig 1911.
2009. Fouard, E. L'état colloïdal de l'annidon et sa constitution physico-chimique. Laval 1911.
2022. Fresenius, C. R. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Mit einem Vorwort von J. Liebig. 8. Auflage. Braunschweig 1853.
2023. Fresenius, C. R. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 3. Auflage. Braunschweig 1854.
2028. Frickhinger, A. Katechismus der Stöchiometrie. 2. Auflage. Nördlingen 1853.
2040. Gildemeister, E. und Hoffmann, Fr. Die ätherischen Öle. 2. Auflage, von E. Gildemeister. Band I. Miltitz/Leipzig 1910.
2045. Goldschmidt, V. M. Die Kontaktmetamorphose im Christianiagebiet. Christiania 1911.
2062. Graebe, C., Untersuchungen über Chinone. Herausgegeben von H. Decker. Leipzig 1911.
2016. Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. 3. Auflage. Band 1—7. Braunschweig 1857—1868.
2052. Grandmougin, E., und Battegay, M. Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe nach dem Stande des Jahres 1910. Gebweiler 1911.
2067. Großmann, H. Die Stickstofffrage und ihre Bedeutung für die deutsche Volkswirtschaft. Berlin 1911.
2003. Guareschi, Icilio, Storia della Chimica. VIII. La Chimica in Italia dal 1750 al 1800. Parte II. Turin 1910.
2046. Guareschi, I. Francesconi Selmi e la sua opera scientifica. Torino 1911.
2021. Hofmann, A. W. Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts. Abteilung 1—3. Braunschweig 1875.
2073. Jacomet, L. Matières Tannantes Cuir. Paris und Liège 1911.
2018. Karmarsch, K. Handbuch der mechanischen Technologie. 2. Auflage. Band 1 und 2. Hannover 1851.
2060. Knolls Pharmaka. Ludwigshafen 1911.
2039. Kobell, Fr. v. Tafeln zur Bestimmung der Mineralien. 3. Auflage. München 1846.
2027. Koehler, Fr. Die Chemie in technischer Beziehung. 2. Auflage. Berlin 1837.
2012. König, J. Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwässer. Berlin 1911.
2055. Körner, G. L'industria chimica in Italia nel Cinquantennio (1861—1910). Roma 1911.
2013. Kotte, E. Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht. 3. Teil: Organische Chemie. Dresden-Blasewitz 1911.
1997. Kraemer, Henry. A Text-Book of Botany and Pharmacognosy. 4. Auflage. Philadelphia und London.
2033. Krieg, L. und Oppler, Th. Theorie und praktische Anwendung von Anilin in der Färberei und Druckerei. 3. Auflage. Berlin 1866.
2008. Kröhnke, O. Über das Verhalten von Guß- und Schmiederohren in Wasser, Salzlösungen und Säuren. München und Berlin 1911.
2074. Lieben, A. Abhandlungen und Notizen. Bd. 1 und 2.

Kat.-Nummer.

2034. Lunge, G. Die Destillation des Steinkohlenteers. Braunschweig 1867.
2044. Marc, B. Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie. Jena 1911.
2005. Mattson, G. Pyrenets Konstitution och Genesis. Helsingfors 1905.
2053. Medicus, L. Praktikum für Pharmazeuten. Analytische Übungen und Präparate im Anschluß an die »Einleitung in die chemische Analyse«, das Arzneibuch und das Ergänzungsbuch. Tübingen 1911.
2072. Méker, P. Soude Potasse-Sels. Paris und Liège 1911.
2000. Mercks Index. 3. Auflage. Darmstadt 1910.
1998. Mezger, Chr. Atome und Dynamiden. Eine Untersuchung über die Struktur der Materie und das Wesen der Kraft. Metz 1910.
2026. Mohr, Fr. Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethode. 4. Auflage. Braunschweig 1874.
2031. Mulder, G. J. Die Chemie der austrocknenden Öle, ihre Bereitung und ihre technische Anwendung. Nach dem Holländischen von J. Müller. Berlin 1867.
2057. Opere scelte di Amadeo Avogadro. Torino 1911.
2081. Oppenheimer, C. Handbuch der Biochemie. Band I, II 1, 2; III 1, 2; IV 2. Jena 1909/1910.
2082. Ost, H. Lehrbuch der Chemischen Technologie. 7. Auflage. Hannover 1911.
2086. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften.
Nr. 170. Graham, Th. Abhandlungen über Dialyse (Kolloide).
Nr. 180. Mayer, Rob. Die Mechanik der Wärme.
Nr. 188. Couper, A. S. Über eine neue chemische Theorie. Leipzig 1911.
2047. Pubblicazioni di G. Koerner, Raccolte ed ordinate in occasione del 50 Anniversario della sua Laurea. Mailand 1910.
2058. Rechenberg, C. v. Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation. Miltitz bei Leipzig 1911.
2020. Rose, H. Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Band 1 und 2. Braunschweig 1851.
2024. Rose, H. Handbuch der analytischen Chemie. 3. Auflage. Band 1. Qualitative Analyse. Berlin 1838.
2064. Rosetti, G. Pliotho de Larte de Tentori, Venetia 1540. Torino 1911.
2059. Roth, W. A. und Eisenlohr, F. Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911.
2069. Sansone, A. Compendium der Färberei-Chemie auf wissenschaftlicher und praktischer Grundlage. Wien und Leipzig 1912.
2054. Schloemann, A. Illustrierte Technische Wörterbücher. Bd. XI. Eisenhüttenwesen. München und Berlin 1911.
2019. Schubarth, E. L. Handbuch der technischen Chemie und chemischen Technologie. 4. Auflage. Band 1—3. Berlin 1851.
2038. Schubarth, E. L. Sammlung physikalischer Tabellen. 5. Auflage. Berlin 1849.
2041. Schwalbe, G. Die Chemie der Cellulose. Berlin 1911.
2036. Schwarz, H. Praktische Anleitung zu Maßanalysen. 2. Auflage. Braunschweig 1853.
2004. Stähler, A. Einführung in die anorganische Chemie. Leipzig 1910.
2089. Süvern, K. Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. 3. Auflage. Berlin 1912.
778. Thiel, A. Der Stand der Indicatorenfrage. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. (Ahrens-Herz). Bd. XVI. Heft 8/10: Stuttgart 1911.
2014. Thiele, Joh. Über den Verlauf chemischer Reaktionen. Rede. Straßburg 1911.
2029. Touchy, L. Anleitung zur Bereitung der chemischen Farben des Handels. Meißen (ohne Jahreszahl).

Kat.-Nummer.

2037. Valentin, G. Die Untersuchung der Pflanzen- und der Tiergewebe in polarisiertem Lichte. Leipzig 1861.
1086. Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte. Bericht über die XXXI. ordentliche Hauptversammlung. Berlin 1911.
2006. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker. Fachberichte 1909. Heft 3. Berlin 1911.
2011. Friedr. Vieweg & Sohn, Verlagskatalog. Herausgegeben aus Anlaß des hundertfünfundzwanzigjährigen Bestehens der Firma. Braunschweig 1911.
2035. Vogel, M. Die Entwicklung der Anilin-Industrie. Die Anilinfarben. 2. Auflage. Leipzig 1870.
778. Weigert, Fr. Die chemischen Wirkungen des Lichts. Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. (Ahrens-Herz). Band XVII. Heft 6—8. Stuttgart 1911.
2061. Weinland, R. Anleitung für das Praktikum in der Maßanalyse mit den maßanalytischen Bestimmungen des V. Deutschen Arzneibuches. 3. Auflage. Tübingen 1911.
2007. Wenzel, O. Adreßbuch der chemischen Industrie. 11. Ausgabe. Berlin 1910.
2090. Weyl, Th. Handbuch der Hygiene. III. Band, 2. Abteilung. Gebrauchsgegenstände. Leipzig 1912.
2091. Whympcr, R. Cocoa and Chocolate, their Chemistry and Manufacture. London 1912.
2048. Wichelhaus, H. Sulfurieren. Alkalischnmelze der Sulfosäuren. Esterifizieren. Leipzig 1911.
2025. Winckler, E. Technisch-chemisches Rezept-Taschenbuch. Band 1 und 2. Leipzig 1861—1862.
2015. Winterstein, E. und Trier, G. Die Alkaloide. Berlin 1910.
1999. Wolf, M. und Fleischer, F. Nova therapeutica. Führer durch das Gebiet der neueren Arznei- und Nährmittel, zum Gebrauch für den praktischen Arzt. Berlin 1910.
2032. Zettnow, E. Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Berlin 1867.

III. Kleinere Schriften, Dissertationen etc.

7989. Ärztlicher Verein München. Welche Mittelschulvorbildung ist für das Studium der Medizin wünschenswert? Sitzung vom 17. November 1909.
7990. Aschkenasi, S. Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Derivate. Weida 1911.
7991. Bardelli, R. Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Terephthalaldehyd. Halle a. S. 1910.
7992. Barger, G. und Dale, H. H. 4- β -Aminoethyl-glyoxaline (β -Iminazolyethylamine) and the other active Principles of Ergot. London.
7993. Barger, G. und Dale, H. H. β -Iminazolyethylamine A. Depressor Constituent of Intestinal Mucosa. London 1911.
7994. Beckenkamp, J. Grundzüge einer kinetischen Kristalltheorie. Würzburg 1911.
7995. Becker, K. Körper größter Anziehung auf ein und zwei Ellipsoide von n Dimensionen. Halle a. S. 1910.
7996. Behnken, F. Der Einfluß von Oxydbildung und thermischer Behandlung auf den Magnetismus des Kupfers. Halle a. S. 1911.
7997. Bericht über die XVIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Kiel 1911.

Kat.-Nummer.

7998. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für den Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Unterricht im Jahre 1910. Leipzig 1911.
7999. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für den Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Unterricht im Jahre 1909. Leipzig 1910.
8000. Beyer, Joh. Studien über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen und Eisenoxyden. Berlin 1911.
8177. Bieber, W. Untersuchungen über die Kondensation von Wasserdampf in Gegenwart von Ozon, Stickstoffoxyden und Wasserstoffsuperoxyd. Insbesondere über die Kerne des blauen Nebels. Marburg 1911.
8178. Billig, G. Untersuchungen in der Anthrachinon-Reihe. Berlin 1911.
8179. Bloch, Fr. L. Studien über Rotationsdispersion und Mutarotation der Zuckerarten in Wasser, Pyridin und Ameisensäure. Berlin 1911.
8180. Boehmer, E. von. Die Patentfähigkeit von Erfindungen. Grundsätze für ihre Prüfung und für die Erteilung von Patenten. Berlin 1911.
8181. Bönisch, E. Zersetzung und Wirkung organischer Stickstoffdünger. Weida 1911.
8182. Bohlmann, R. Über *d*-Isomenthol und *d*-Isomenthylamin. Leipzig 1911.
8183. Bornwater, J. Th. Over de werking van Oxalylchloride op Aminen en Amiden. Leiden 1911.
8184. Brauns, D. H. Theory of the Rotation of the Plane of Polarisation. Detroit, Mich. 1911.
8185. Briegleb, H. Über die Einwirkung des phosphorsauren Natrons auf Flußspath in der Glühhitze. Göttingen 1855.
8186. Buchholz, O. Über die Synthese β -alkylierter Phenylhydraacrylsäuren und β -alkylierter Zimtsäuren. Bonn 1911.
8187. Buff, H. L. Ein Blick auf die Geschichte der Chemie. Erlangen 1866.
8188. Buff, H. L. Über die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren und des Glycerins. Göttingen 1863.
8189. Bunsen, R. Über eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Heidelberg 1854.
8190. Busch, K. Untersuchungen über Verwitterungsböden krystallinischer Gesteine. Halle a. S. 1911.
8191. Castelnovo, G. Atti del IV. Congresso Internazionale dei Mathematici. Roma 1909.
8192. Chacón, A. La molécule cyclique. Montevideo 1911.
8193. Christlein, P. Untersuchungen über das allgemeine Verhalten des Geschwindigkeitskoeffizienten von Dampfturbinenelementen (Düsen, Leitapparate und Laufschaufeln) bei verschiedenen Betriebsbedingungen mit besonderer Berücksichtigung von Ausführungen des praktischen Dampfturbinenbaues. München 1911.
8194. Cordier, W. von. Strömungsuntersuchungen an einem Rohrkrümmer. München 1910.
8195. Cramer, A. Pubertät und Schule. Leipzig und Berlin 1910.
8196. Dahm, V. A. Über *p*, *p'*-Diphenyldimercaptan. Marburg 1911.
8197. Dale, H. H. u. Laidlaw, P. P. The Physiological Action of β -Iminazoly-ethylamine, London.
8198. Delacre, M. Thèses de Chimie. I. Introduction. II. Costa, J. da, Recherches sur les dérivés des isodynopinacolènes et des dynopinacolènes. III. Lams, I., Recherches sur les Carbores en C_{25} . Gand 1911.
8199. Deutschland, A. I. Über die Einwirkung von Ammoniak auf Phthalylchlorid und Campherylchlorid. II. Beiträge zur Kenntnis des Anthranils. Leipzig 1911.
8200. Dieckmann, Th. Über einige Mono- und Bi-Arsenide des Eisens, Mangans und Chroms, über ihre chemischen und magnetischen Eigenschaften, sowie über die magnetischen Eigenschaften einiger Mangan-Wismut-Legierungen. Berlin 1911.

Kat.-Nummer.

8201. Ebert, E. Optische Untersuchungen ungesättigter organischer Verbindungen. Weida 1910.
8202. Eggert, A. Bestimmung der spezifischen Wärme des Heliums bei verschiedenen Temperaturen und Untersuchung ihrer Beziehung zur kinetischen Theorie einatomiger Gase. Marburg 1910.
8203. Elsner, L. Die chemisch-technischen Mitteilungen der Jahre 1850—1852. Berlin 1853.
8204. Erbe, A. und Ranck, Chr. Das Hamburger Bürgerhaus, seine Bau- und Kunstgeschichte. Hamburg 1911.
8205. Euler, K. Untersuchung eines Zugmagneten für Gleichstrom. Berlin 1911.
8206. Everts, H. Bestimmung der spezifischen Wärme von Luft sowie von chemisch reinem Stickstoff und Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Marburg 1911.
8207. Ewins, A. J. The Synthesis of 3- β -Aminoethyl-indole. London 1911.
8208. Ewins, A. J. Narcissine: an Alkaloid from the Bulb of the Common Daffodil (*Narcissus Pseudonarcissus*). London 1910.
8209. Ewins, A. J. und Pyman, F. L. Experiments on the Formation of 4(or5)- β -Aminoethyl-glyoxaline from Histidine. London 1911.
8210. Finkelstein, A. Prüfung der Arbeitsgenauigkeit von Werkzeugmaschinen. Berlin 1910.
8211. Fittica, F. Über die Aufgaben der wissenschaftlichen Chemie. Gießen 1877.
8212. Fodor, O. Studien in der Anthrachinon-Reihe. Berlin 1911.
8213. Frantz, Fr. I. Zur Kenntnis des *s*-Nitroresorcin. II. Zur Kenntnis der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure. III. Versuche mit halogenierten Mandelsäurenitrilen. Weida 1910.
8214. Freundt, L. Freiherr von Liebig und der Königl. Preussische Landesökonomie-Rat Dr. Koppe oder Chemie und Landwirtschaft im Streite. Berlin 1861.
8215. Fricke, K. Ein weiterer Fortschritt des naturgeschichtlichen Unterrichts an den höheren Schulen in Preußen. Leipzig 1911.
8216. Funke, A. Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution einiger Ketone und ihrer Derivate. Weida 1910.
8217. Gahlnbäck, J. Verhalten von Baumwolle gegenüber verdünnten Metallsalzlösungen. Borna-Leipzig 1911.
8218. Gaubert, P. The Formation, Growth, and Habit of Crystals. Washington 1910.
8219. Gedächtnisfeier für Lothar Meyer. Tübingen 1911.
8220. Glenn, A. T. und Walpole, G. S. The Action of Rubber on Mercurial Antiseptic Solutions. London.
8221. Gutzmer, A. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für den Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Unterricht im Jahre 1909. Leipzig und Berlin 1910. — Über die Reformbestrebungen auf dem Gebiete des mathematischen Unterrichts in Deutschland. Rom 1909.
8222. Häberle, D. Über die Herkunft der Salzquellen im Rotliegenden des Aalen-, Glan- und Nahegebietes. Karlsruhe 1912.
8223. Heiduschka, A. und Thenn, M. Kurze Anleitung zur Harnanalyse, mit einem Anhang über Magensaft-Untersuchung. München 1911.
8224. Heilbron, J. Über die polychromen Salze aus Oximido-oxazalonen. Weida 1911.
8225. Heyl, G. Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches V. Ausgabe 1911. Berlin 1911.
8226. Höck, F. Bericht über die III. und IV. Sitzung des deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht. Berlin 1910.
8051. Höck, F. Bericht über die V. Sitzung des deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht. Berlin 1911.

Kat.-Nummer.

8052. Hoffmann, W. Über die Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Phenylthioglykolsäuren. Weida 1911.
8053. Hölle, H. Über schwefel- und stickstoffhaltige Derivate der Phthalsäure. Marburg 1911.
8054. Houben, H. Über die halbseitige Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen mit Zinnchlorür und mit Schwefelammonium. Bonn 1911.
8055. Italien, Die Entwicklung in den letzten 50 Jahren. Berlin 1911.
8056. Jahresbericht 1910 des Königlichen Materialprüfungsamtes. Gr. Lichterfelde-W. 1911.
8057. Jancke, Fr. Kondensationsprodukte von Aldehyden mit aromatischen Aminen. Halle a. S. 1910.
8058. Jorissen, W. P. und Voorman, G. L. Tentoonstelling Gewijf aan de Nagedachtenis van van't Hoff. 1911.
8059. Jung, A. Studie über die Einwirkung thermischer Behandlung auf die Festigkeitseigenschaften und die Mikrostruktur hypereutektoider Stähle. Berlin 1911.
8060. Kemper, R. Untersuchung selenhaltigen Flugstaubs. Osnabrück.
8061. Kempf, J. Über Schwefelderivate des *p*-Kresols. Marburg 1910.
8062. Kerner, F. Unfallsicherheit und Betriebsökonomie im Kraftmaschinenbetrieb. Berlin 1910.
8063. King, R. C. Über Umwandlungsprodukte der Amide und Azide der β -Phenyl- β -methylhydracrylsäure und der β -Methylzimtsäure. Bonn 1910.
8064. Klein, F. Zur Beratung des Kultusetats im Preussischen Herrenhause. Leipzig 1910.
8065. Klein, F. Aktuelle Probleme der Lehrerbildung. Leipzig und Berlin 1911.
8066. Kock, Fr. Aufnahme von Resonanzkurven unter Anwendung eines Kurvenzeichners. Berlin 1912.
8067. Kolhörster, W. Beiträge zur Kenntnis der radio-aktiven Eigenschaften des Karlsbader Sprudels. Halle a. S. 1911.
8068. Koopal, S. A. Intramoleculaire atoomverschuiving by α -glykolen. Leiden 1911.
8069. Kopp, H. Bemerkungen zur Volumtheorie. Mit spezieller Beziehung auf Hrn. Prof. Schröders Schrift: Die Molekularvolumen der chemischen Verbindungen (Mannheim 1843). Braunschweig 1844.
8070. Kopp, H. Sonst und jetzt in der Chemie. Braunschweig 1867.
8071. Krestovnicoff, A. Über die Kinetik der Umwandlung von Chloralkylaminen in heterocyclische Verbindungen. Weida 1911.
8072. Krönlein, G. Versuche zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen aus Diphenylaminverbindungen. Weida 1911.
8073. Krüger, O. Über 1,3-Benzoyldimercaptan (Dithioresorcin). Marburg 1911.
8074. Kuessner, H. Über das anodische Verhalten des Molybdäns, Mangans, Chroms und Tantals. Halle 1910.
8075. Küster, K. H. Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen $k = \frac{c_p}{c_v}$ von Sauerstoff. Marburg 1911.
8076. Kuhlmann, J. Die chemische Zusammensetzung und das biologische Verhalten der Gewässer. Merseburg 1911.
8077. Kurek, Fr. Beiträge zur Kenntnis der Zementation des Eisens mittels Gasen. Berlin 1911.
8078. Kyrieleis, W. Über Grundwasserabsenkung bei Fundierungsarbeiten. Berlin 1911.
8079. Laidlaw, P. P. The Action of some Isoquinoline Derivatives. London.
8080. Landgraf, G. von. Über die Kinetik bei der Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin und Diphenylin. Weida 1911.
8081. Lavallo, Fr. P. Le Chardon de Castilla. Buenos Aires 1911.

Kat.-Nummer.

8082. Leather, J. W. und Mukerji, J. N. The Indian Salpêtre Industry Calcutta 1911.
8083. Leubuscher, G. Über Notwendigkeit der Ausbildung der Lehrer in Gesundheitspflege. Leipzig und Berlin 1911.
8084. Liebig, Justus von. Rede zur Vorfeier des einhundertundzweiten Stiftungstages der k. Akademie der Wissenschaften, am 26. März 1861 gehalten. München 1861.
8085. Liebig, J. Über das Studium der Naturwissenschaften und über den Zustand der Chemie in Preußen. Braunschweig 1840.
8086. Liemke, O. Das Kloster Haina im Mittelalter. Lüdenscheid 1911.
8087. Lietzmann, W. Bericht über die Tätigkeit des Deutschen Ausschusses für den mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht im Jahre 1910. Leipzig und Berlin 1911.
8088. Lifschitz, J. Über die polychromen Salze aus Violursäuren. Über die optischen Eigenschaften der Azo- und Diazoverbindungen. Leipzig 1911.
8089. Lindemann, H. Beiträge zur Chemie des Arsens. (Analytische Untersuchungen und Gleichgewichts-Studien.) Dortmund 1910.
8090. Loessner, Fr. Über Reaktionen der unterphosphorigen Säure und Wasserstoffverbindungen der Schwermetalle. Weida 1911.
8091. Lüttig, O. Das Zeemann-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Mangan und Argon. Halle a. S. 1911.
8092. Männchen, Fr. Untersuchungen über innere Komplexsalze. Weida 1911.
8093. Maennel, K. Über die spezifischen Wärmen einiger Salzlösungen bei tiefen Temperaturen. Halle a. S. 1911.
8094. Marcus, H. Beitrag zur Theorie mehrfach gestützter Stabzüge. Berlin 1911.
8095. Martin, P. Über die Bromierung des Pulegons. Leipzig 1911.
8096. Mathesius, W. Studie über die magnetischen Eigenschaften von Mangan- und Nickelstahl. Berlin 1911.
8097. Matschoß, C. Geschichte der Königlich Preussischen Technischen Deputation für Gewerbe. Berlin 1911.
8098. Mattenklodt, K. Über krystallinisch-flüssige Halogenverbindungen. Halle a. S. 1911.
8099. Meißner, P. T. Justus Liebig, Dr. der Medizin und Philosophie, analysiert. Frankfurt a. M. 1844.
8100. Meyer, D. Entwicklung und Ziele des Unterrichts an unseren höheren Allgemeinschulen und Technischen Hochschulen. Berlin 1911.
8101. Mohr, E. Über Adsorption und Kondensation von Wasserdampf an blanken Glasflächen. Halle a. S. 1911.
8102. Müller, Cl. Beiträge zur Bestimmung von Fuselöl in alkoholischen Flüssigkeiten. Leipzig 1911.
8103. Müller, Fr. Zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Metalle. Weida 1911.
8104. Müller, Fr. v. Welche Mittelschulvorbildung ist für das Studium der Medizin wünschenswert? Leipzig und Berlin 1911.
8105. Müller, P. Gegenstrom- und Kurzschlußbremsung bei Reihenschluß-Kommutator-Motoren. München 1911.
8106. Munroe, Ch. E. The Nitrogen Question from the Military Standpoint. Washington 1910.
8107. Muthesius, K. Grundsätzliches zur Volksschullehrerbildung. Leipzig und Berlin 1911.
8108. Nicolescu, Cr. Beiträge zur Kenntnis der auf elektrochemischem Wege gewonnenen Oxydationsprodukte des Wismuts. Berlin 1911.
8109. Nikolopoulos, A. N. Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der Wernerschen Salze. Weida 1911.
8110. Ostwald, W. Über Katalyse. Rede. Leipzig 1911.
8111. Palmer, Ch. The Geochemical Interpretation of Water Analyse. Washington 1911.

Kat.-Nummer.

8112. Pfaffendorf, W. Über Kondensationsprodukte des 2-Cumaranons und ihre Beziehung zu indigoiden Verbindungen. Marburg 1911.
8113. Pfeiffer, J. von. Konstitution des Diacetylindigos. Halle a. S. 1911.
8114. Pfeiffer, O. I. Über Verbindungen des Chlorals und Bromals mit Oximidokörpern. II. Über die Färbungen von Äthern und Salzen einiger Oxime. Leipzig-Reudnitz 1911.
8115. Platts, R. H. Über die Kondensation von Acetylglykolsäurechlorid mit Natriumcyanessigester und über Tetramcarbonsäure-Abkömmlinge. Bonn 1910.
8116. Poske, F. Über die Notwendigkeit der Errichtung einer Zentralanstalt für den naturwissenschaftlichen Unterricht. Leipzig und Berlin 1910.
8118. Rindell, A. Über Löslichkeitsbestimmungen in der Agrikulturchemie. Helsingfors 1910.
8119. Robitzsch, M. Experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen c_p bei Kalium- und Natriumdämpfen und daraus sich ergebende Schlußfolgerungen. Marburg 1911.
8018. Roch, E. Handelsschiffbau und Klassifikationsgesellschaften. Berlin-Groß-Lichterfelde 1911.
8120. Royen, H. J. van. Experimentelle Untersuchung über das System Fe, FeO, C, CO und CO₂ und Betrachtungen über die chemischen Vorgänge im Hochofen vom Standpunkte der Affinitätslehre. Bonn 1911.
8121. Rüdorff, Fr. Grundriß der Mineralogie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Berlin 1876.
8122. Rutherford, E. Radiumnormalmasse und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen. Leipzig 1911.
8123. Sanio, P. Über die Wirtschaftlichkeit moderner Trockenbagger und verwandter Bodenförderungsanlagen. Berlin 1911.
8124. Schaefer, E. Untersuchungen über Dichte, Reibung und Kapillarität kristallinischer Flüssigkeiten. Halle a. S. 1911.
8125. Schaeeling, K. Beiträge zur Kenntnis der polymorphen Körper. Das Benzophenon-Problem. Marburg 1910.
8126. Scheffers, G. Allgemeine Bildung in Vergangenheit und Gegenwart. Rede zur Feier des Geburtstages Seiner Majestät des Kaisers und Königs Wilhelm II, gehalten am 26. Januar 1912. Berlin 1912.
8127. Schiller, P. Die *m*-Oxyphenylelessigsäure. Beiträge zur Kenntnis aromatischer Meta-Verbindungen. Münster i. W. 1911.
8128. Schleiden, M. J. Hr. Dr. Justus Liebig in Gießen und die Pflanzenphysiologie. Leipzig 1842.
8129. Schmandt, W. Über Krystallisation und Auflösung in wäßriger Lösung. Leipzig 1911.
8130. Schotten, H. Die »Meraner Vorschläge« und die neuere mathematische Schulliteratur. Halle 1910.
8131. Schotten, H. Zeitschrift für mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterricht. Leipzig und Berlin 1911.
8132. Schraube, G. Über das Gleichgewicht des Generatorgases. Berlin 1911.
8133. Schwarte, Chr. Beiträge zur Kenntnis der Thioharnstoffe. Münster i. W. 1910.
8134. Sell, H. Über die Umwandlung von Kalkstickstoff in Cyanid. Berlin.
8135. Selter, Fr. Zur Kritik der Lohntarifverträge auf Basis der Stücklöhnung in Großbetrieben des Maschinenbaues und verwandter Industrien mit differenzierter Fabrikation. Berlin 1911.
8136. Speck, Joh. Die wissenschaftliche Fortbildung des deutschen Oberlehrerstandes. Leipzig 1910.
8137. Stäckel, P. Allgemeine Schulen und Fachschulen. Leipzig und Berlin 1910.
8138. Stäckel, P. Geltung und Wirksamkeit der Mathematik. Karlsruhe 1910.

Kat.-Nummer.

8139. Staiger, Fr. Optische Veränderungen von Azo- und Nitrokörpern durch Lösungsmittel und Aggregatzustand. Weida 1910.
8140. Starke, W. Die Radioaktivität einiger Brunnen der Umgegend von Halle. Halle 1911.
8141. Steil, E. Untersuchungen über Solenoide und über ihre praktische Verwendbarkeit für Straßenbahnbremsen. Berlin 1910.
8142. Steinweg, E. Die Konstitution des vierbasischen Kalkphosphates und seine Reduzierbarkeit durch kohlenstoffhaltiges und reines Eisen. Halle 1911.
8143. Stephani, W. Untersuchungen über reduzierenden und nicht reduzierenden Zucker in den Beta-Rüben während des Wachstums und der Lagerung. Halle a. S. 1911.
8144. Stoll, O. Über die spezifische Wärme c_p von elektrolytischem Sauerstoff und die theoretische Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Marburg 1911.
8145. Stoltzenberg, H. Optische Aktivität und krystallinisch-flüssiger Zustand. Gräfenhainichen 1911.
8146. Strauß, C. I. Beiträge zur Kenntnis des Kupferacetylürs. II. über Wasserstoffverbindungen des Arsens und Antimons. Weida 1910.
8147. Struve, H. Einfluß von Niederungen und Eindeichungen auf den Verlauf von Hochwasserwellen, erläutert an Beispielen der unteren Oder. Halle 1911.
8148. Tellkamp, A. Physikalische Studien. Eine Reihe naturwissenschaftlicher Abhandlungen. Hannover 1854.
8149. Timerding, H. E. Die Naturwissenschaften und die Fortbildungsschulen. Leipzig und Berlin 1911.
8150. Thomsen, K. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit des Graphits im festen Eisen und der Schmelzerscheinungen des grauen Roheisens. Hoerde 1910.
8151. Thumann, E. Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kreatinin. Marburg 1911.
8152. Ullrich, R. Bestimmung von Dampfdrücken nach der Bunsenschen Ausströmungsmethode. Marburg 1911.
8153. Vaubel, W. Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Krystalle. Halle a. S. 1911.
8154. Verein Deutscher Kalkwerke. Leitsätze für einheitliche Prüfung von Kalk. Berlin 1911.
8155. Viereck, P. Über die Radioaktivität einiger Gesteinsarten und derer Verwitterungsprodukte. Halle a. S. 1910.
8156. Völker, E. Über den Koeffizienten der inneren Reibung von Sauerstoff und Wasserstoff bei niederen Temperaturen. Halle a. S. 1910.
8157. Vogt, W. Untersuchungen in der Reihe des Thianthrens. Marburg 1911.
8158. Voigt, K. Absorption und Konstitution von Nitroverbindungen. Leipzig 1911.
8159. Voigtländer, F. Chemisches Staatslaboratorium in Hamburg. Bericht für das Jahr 1910. Hamburg 1911.
8160. Volhard, J. Die Chemische Theorie. München 1863.
8161. Volhard, J. Über eine neue Methode der maßanalytischen Bestimmung des Silbers. München 1874.
8162. Volk, H. Polarimetrische Affinitätsbestimmungen an schwachen Basen in nichtwäßriger Lösung. Bonn 1911.
8163. Waals, Dr. J. van der. Die Zustandsgleichung. Rede. Leipzig 1911.
8164. Wäser, B. Die Reduktion der Ölsäure auf elektrochemischem Wege. Berlin 1911.
8165. Wagner, P. Die geologische Vereinigung im »Deutschen Ausschuß«. Dresden 1911.
8166. Wahl, E. Beziehungen zwischen Farbe, Thermochromie und Konstitution der Fulgide. Weida 1910.

Kat.-Nummer.

8167. Weil, R. Beanspruchung und Durchhang von Freileitungen. Berlin 1911.
8168. Weitzel, K. Über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger
• Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Bonn 1911.
8169. Werner, P. Beiträge zum Nachweis von Beimischungen tierischen
Fettes zu Pflanzenfett mit Hilfe von Cholesterin und Phytosterin.
Berlin 1911.
8170. Wigand, A. Die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels. Halle a. S.
1911.
8171. Winkelblech, K. Bemerkungen zu Schleidens offenem Sendschreiben
an Hrn. Dr. Justus Liebig. Braunschweig 1842.
8172. Winkelblech, K. Über Liebigs Theorie der Pflanzenernährung und
Schleidens Einwendung gegen dieselbe. Kassel 1842.
8173. Wolf, H. Die Materialbewegung im Eisenhüttenbetrieb. Eine Unter-
suchung über die Belastung der Erzeugnisse durch den Transport.
Aachen 1911.
8174. Wuppermann, G. Über Verdampfungsgeschwindigkeit. Borna-Leipzig
1910.
8175. Zinnius, E. Über Cholin und verwandte Verbindungen. Marburg 1911.
8176. Zuffa, M. Über einige Derivate des Acenaphthenchinons. Berlin 1911.

W. Marckwald,
z. Z. Bibliothekar.

Geschäftsordnung

für die

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.

(Vorstandsbeschluß vom 19. Juli 1911.)

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Sigismundstr. 4 II, ist Montag u. Dienstag von 4—8, Mittwoch, Freitag, Sonnabend von 3—7, Donnerstag von 10—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 3. Auswärtige Mitglieder haben die aus der Übersendung der Bücher an sie entstehenden Kosten zu tragen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften und Nachschlagewerke dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Kasse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, die Bibliothek zu benutzen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparaturkosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar ein- bis zweimal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistieren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. Oktober geschlossen.

Berichtigungen.

Erläuterung. Die Zeile, in welcher die Berichtigung einzutragen ist, wird durch ihre vertikale Entfernung in Millimetern von dem unter der Seitenzahl befindlichen Strich angegeben. Bei komplizierten Formeln ist der Ort der einzutragenden Berichtigung außerdem durch Angabe seiner Entfernung in Millimetern vom linken Rand des Textes noch näher bezeichnet.

Die mit einem * versehenen Berichtigungen sind bereits früher in den Berichtigungsverzeichnissen der einzelnen Hefte mitgeteilt worden.

*Jahrg. 42, Heft 13, S. 2948, 54 mm v. o. lies: »220—222⁰« statt »185⁰«.

* » 43, » 13, » 2273, 100 » v. o. lies: »Siliciumdioxyd« statt
»Silicium«.

* » 43, » 17, » 3385, 31 » v. o. streiche: »MK = 45.63«.

* » 43, » 17, » 3385, 94 » v. o. streiche: »MK = 53.76«.

* » 44, » 1, » 3, 42 » v. o. lies: »V = 50.963« statt
»V - 50.563«.

» 44, » 1, » 90, 165 » v. o. lies: »C₁₃H₁₂N₂O« statt
»C₁₅H₁₂N₂O«.

» 44, » 2, » 187, 152 » v. o. lies: »C₇H₆BrClSO₃« statt
»C₇H₆BrClSO₂«.

» 44, » 2, » 237, 99 » v. o. lies: »C₁₂H₈N₂K₂S₂O₆« statt
»C₁₂H₇N₂K₂S₂O₆«.

* » 44, » 3, » 260, 7 » v. o. ist bei Ostromisslensky, Prof.I.«
der Titel »Prof.« zu streichen.

» 44, » 3, » 373, 114 » v. o. lies: »C₃₁H₂₅NO« statt
»C₃₅H₂₅NO«.

» 44, » 4, » 458, 53 » v. o. lies: »C₁₉H₁₄Br₂« statt
»C₁₂H₁₁Br₂«.

» 44, » 4, » 487, 72 » v. o. lies: »(C₁₆H₂₄ON)₂« statt
»(C₁₆H₂₄N)₂«.

» 44, » 4, » 510, 101 » v. o. lies: »VOCl₃« statt »VOCl«.

* » 44, » 5, » 554, 43 » v. o. ist bei Ostromisslensky, Prof.I.«
der Titel »Prof.« zu streichen«.

» 44, » 5, » 618, 102 » v. o. lies: »C₃₄H₂₂N₄S« statt
»C₃₄H₃₂N₄«.

* » 44, » 5, » 678, 43 » v. o. lies: »Regnault« statt
»Berthelot«.

» 44, » 6, » 743, 109 » v. o. lies: »C₁₄H₁₂NO₂Cl« statt
»C₁₂H₁₂NO₂Cl«.

- Jahrg. 44, Heft 6, S. 752, 92 mm v. o. lies: » $(C_7H_9O_6)_2Cd$ « statt
» $(C_6H_9O_6)_2Cd$ «.
- * » 44, » 8, » 997, 144 » v. o. lies: »H. Dutilh« statt
»A. Dutilh«.
- * » 44, » 8, » 998, 158 » v. o. lies: »Racemat-Moleküle« statt
»Molekeln«.
- * » 44, » 8, » 999, 23 » v. o. lies: »r« statt »r'«.
- » 44, » 8, » 1110, 94 » v. o. lies: » $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ « statt
» $C_{14}H_9Cl_2NO_2$ «.
- » 44, » 8, » 1110, 159 » v. o. lies: » $C_{14}H_{11}Br_2NO_2$ « statt
» $C_{14}H_9Br_2NO_2$ «.
- » 44, » 9, » 1205, 141 » v. o. lies: » $C_{11}H_{15}NO$ « statt
» $C_{11}H_5NO$ «.
- * » 44, » 9, » 1280, 131 » v. o. lies: »Nevolé« statt »Levoli«.
- * » 44, » 9, » 1283, 92 » v. o. lies: »einen« statt »keinen«.
- * » 44, » 9, » 1286, 29 » v. o. lies: »Boeris« statt »Boëvis«.
- » 44, » 9, » 1304, 108 » v. o. lies: » $C_8H_7NO_2Hg$ « statt
» $C_8H_9NO_2$ «.
- » 44, » 10, » 1499, 174 » v. o. lies: » $C_{21}H_{16}ON_3$ « statt
» $C_{16}H_{21}ON_3$ «.
- » 44, » 10, » 1501, 30 » v. o. lies: » $C_{10}H_8N_4O_5$ « statt
» $C_{18}H_8N_4O_5$ «.
- » 44, » 10, » 1503, 95 » v. o. lies: » $C_{21}H_{16}N_2O$ « statt
» $C_{21}H_{16}N_4O$ «.
- * » 44, » 10, » 1534, 115 » v. o. lies: »Benzanilid« statt
»Benzonitril«.
- * » 44, » 10, » 1535, Anm. 4, lies: »B. 19, 990 [1886]« statt
»B. 19, 910 [1886]«.
- * » 44, » 10, » 1672, 101 mm v. o. lies: »Benzanthron« statt
»Benzanthrene«.
- * » 44, » 12, » 2041, 92 » v. o. lies: »111—112°« statt »75—76°«.
- » 44, » 12, » 2082, 89 » v. o. lies: » $C_4H_{10}O_7P_2Ba$ « statt
» $C_4H_{10}O_7PBa$ «.
- » 44, » 12, » 2084, 160 » v. o. lies: » $C_3H_7O_6PBa$ « statt
» $C_3H_6O_6PBa$ «.
- » 44, » 12, » 2084, 159 » v. o. lies: » $C_8H_{20}NPO_3$ « statt
» $C_{18}H_{20}NPO_3$ «.
- » 44, » 13, » 2348, 85 » v. o. lies: » $C_{17}H_{18}NO_3$ « statt
» $C_{19}H_{18}NO_3$ «.
- » 44, » 13, » 2694, 56 » v. o. lies: »CO.CHBr.CHBr.C₂H₄«
statt »CO.CHBr.C₆H₄«.
- » 44, » 13, » 2700, 6 » v. o. lies: » $C_{17}H_{14}N_2O_3$ « statt
» $C_{17}H_{16}N_2O_3$ «.
- * » 44, » 13, » 2700, 14 u. 22 mm v. o. lies: » $(C_{17}H_{13}N_2O_3)_2Cu$ « statt
» $(C_{17}H_{15}N_2O_3)_2Cu$ «.
- * » 44, » 13, » 2712, ist die Fußnote zu streichen.
- * » 44, » 14, » 2933, 103 mm v. o. lies: »hatte« statt »habe«.
- * » 44, » 14, » 2934, 95 » v. o. lies: »noch« statt »nach«.

- *Jahrg. 44, Heft 14, S. 2935, Tabelle I lies: »0.080« statt »0.80«.
- * » 44, » 14, » 2935, » II lies: »pro Minute« statt »pro Stunde«.
- * » 44, » 14, » 2938, 56 mm v. o. lies: »nach $2\frac{1}{2}$ Stdn.« statt »dann«.
- * » 44, » 14, » 2939, 8 » v. o. lies: »besteht« statt »bestehen«.
- * » 44, » 14, » 2939, 20 » v. o. lies: »Balance der Kohlensäure« statt »Balance«.
- * » 44, » 14, » 2941, 92 » v. o. lies: »Zucker« statt »Zuckerester«.
- * » 44, » 14, » 2942, 96 » v. o. lies: »4.4« statt »5«.
- * » 44, » 14, » 2945, 48 » v. o. lies: » $C_{12}H_{15}O_3N$ « statt » $C_{12}H_{13}O_3N$ «.
- * » 44, » 15, » 3067, 87 » v. o. lies: » $(C_{10}H_{15}(O.NO)_2$ « statt » $(C_{10}H_{15}.NO)_2$ «.
- * » 44, » 16, » 3248, 158 » v. o. lies: » $C_{14}H_7Cl_3$ « statt » $C_{14}H_9Cl_2$ «.
- * » 44, » 16, » 3250, 126 » v. o. lies: » $C_{15}H_{10}O_2NCl_3$ « statt » $C_{14}H_{10}O_2NCl_3$ «.
- * » 44, » 16, » 3252, 20 » v. o. lies: » $C_{14}H_7O_4ClAg_2$ « statt » $C_{14}H_7O_3ClAg_2$ «.
- * » 44, » 16, » 3263, 63 » v. o. lies: » $C_{16}H_{14}O_3$ « statt » $C_{15}H_{14}O_3$ «.
- * » 44, » 17, » 3548, 113 » v. o. lies: » $C_{11}H_{14}O_8$ « statt » $C_{11}H_{18}O_8$ «.
- * » 44, » 18, » 3616, 136 » v. o. lies: » $C_{24}H_{22}O_2N_2$ « statt » $C_{24}H_{22}O_2N$ «.
- * » 44, » 18, » 3617, 28 » v. o. lies: » C_9H_8N « statt » C_9H_3N «.
- * » 44, » 18, » 3618, 112 » v. o. lies: » $C_{26}H_{26}O_2N_2$ « statt » $C_{25}H_{26}O_2N_2$ «.
- * » 44, » 18, » 3630, 29 » v. o. lies: » $C_{10}H_8NO_4S Cl$ « statt » $C_{10}H_8NO_2S Cl$ «.
- * » 44, » 18, » 3630, 98 » v. o. lies: » $C_{11}H_{11}NSO_6$ « statt » $C_{11}H_{11}NSO_3$ «.
- * » 44, » 18, » 3675, 144 » v. o. lies: » $C_{14}H_{26}N_6O_2$ « statt » $C_{14}H_{24}N_5O_2$ «.
- * » 44, » 18, » 3734, 130 » v. o. lies: » $C_6H_2O_1N_2Cl_2$ « statt » $C_6H_2O_4N_2Cl$ «.
- * » 44, » 18, » 3734, 167 » v. o. lies: » $C_6H_4O_4N_3Cl$ « statt » $C_6H_1O_4N_2Cl$ «.
- * » 44, » 18, » 3735, 19 » v. o. lies: » $C_{12}H_8O_4N_3Cl$ « statt » $C_{12}H_8O_4N_2Cl$ «.

I. A. R. I. 75*

IMPERIAL AGRICULTURAL RESEARCH
INSTITUTE LIBRARY
NEW DELHI.

[illegible]